

Einfluss von Substituenten auf das Reaktionsverhalten und die elektrosterischen Eigenschaften von Carbodiphosphoranen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jörn Eike Münzer, M.Sc.

aus Oldenburg (Oldb.)

Marburg/Lahn 2020

Erstgutachterin: Prof. Dr. STEFANIE DEHNEN

Zweitgutachter: Dr. ISTEMI KUZU

Hochschulkennziffer: 1180

Einfluss von Substituenten auf das Reaktionsverhalten und die elektrosterischen Eigenschaften von Carbodiphosphoranen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jörn Eike Münzer

aus Oldenburg (Oldb.)

Marburg/Lahn 2020

Erstgutachterin: Prof. Dr. STEFANIE DEHNEN

Zweitgutachter: Dr. ISTEMI KUZU

Hochschulkennziffer: 1180

Dissertation angenommen am: 30.11.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2021

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis November 2020 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Dr. Istemi Kuzu angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180) als Dissertation angenommen am: 30.11.2020

Erstgutachter: Prof. Dr. STEFANIE DEHNEN

Zweitgutachter: Dr. ISTEMI KUZU

Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2021

Hochschulkennziffer: 1180

Mein besonderer Dank gilt

Dr. Istemi Kuzu

für die Vergabe dieses interessanten und vielfältigen Themas, ebenso so auch
für den wissenschaftlichen Austausch und die hervorragende Unterstützung.

Erklärung

Jörn Eike Münzer

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

„Einfluss von Substituenten auf das Reaktionsverhalten und die elektrosterischen Eigenschaften von Carbodiphosphoranen“

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, den 11.11.2020

Jörn Eike Münzer

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

J. E. Münzer, N-J. H. Kneusels, B. Weinert, B. Neumüller, I. Kuzu;

Hexaphenyl carbodiphosphorane adducts of heavier group 15 element trichlorides: syntheses, properties and reactivities.

Dalton Trans. **2019**, 48, 11076-11085.

DOI: 10.1039/c9dt01784d

N-J. H. Kneusels, **J. E. Münzer**, K. Flosdorf, D. Jiang, B. Neumüller, L. Zhao, A. Eichhöfer, G. Frenking, I. Kuzu;

Double donation in trigonal planar iron– carbodiphosphorane complexes – a concise study on their spectroscopic and electronic properties.

Dalton Trans. **2020**, 49, 2537–2546.

DOI: 10.1039/C9DT04725E

Teile dieser Arbeit wurden zudem bereits bei folgenden Veranstaltungen vorgestellt:

Poster: Linear and trigonal complexes of metal^{IV} bis(trimethylsilyl)amides with hexaphenylcarbodiphosphorane.

Göttingen, AGICHEM 2017, 6.–9. August **2017**

Poster: Hexaphenylcarbodiphosphorane vs. Group 15 ECl₃, synthesis, properties and further investigations on their reactivity.

Regensburg, 19. Vortragstagung der Anorganischen Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, 24.–27. September **2018**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Carbodiphosphorane	2
1.2. Verwandte Stoffklassen zu den CDPs.....	6
1.3. Synthesestrategien zur Darstellung von CDPs.....	8
1.4. CDP als Komplexligenanden.....	11
1.5. Anwendungsgebiete von Carbodiphosphoranen	13
1.6. Elektrosterische Charakterisierungsmethoden.....	15
1.6.1. Quantifizierung der Donorstärke	15
1.6.2. Sterische Charakterisierung.....	17
1.7. Vorarbeiten aus dem AK Kuzu	20
2. Zielsetzung und Motivation	21
3. Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Hexamethyldisilazanidkomplexen.....	24
3.1.1. Umsetzungen mit Eisen(II)-bis(hexamethyldisilyl-amid)- Komplexen	24
3.1.2. Umsetzungen mit Gruppe 1 Hexamethyldisilazanid-Komplexen 33	
3.2. Die Chemie des Bis(chloridodiphenyl)carbodi-phosphorans	54
3.2.1. Umsetzungen von CDP^{Cl} mit Lithiumorganylen	55
3.2.2. Umsetzungen von CDP^{Cl} mit TMS-Organyle.....	64
3.2.2. Umsetzungen von Organometallverbindungen mit CDP^{Cl}	66
3.3. Carbodiphosphorane mit Elementchloriden der Gruppe 15.....	68
3.3.1. CDP^{Ph} mit Elementtrichloriden der Gruppe 15	69

3.3.2. Reaktivitätsstudien zu 13	80
3.3.2. Weiterführende Reaktivitäten von 10 sowie Umsetzung von CDP ^{cycl} mit Phosphorchloriden	83
3.4. Elektrosterische Charakterisierung	95
3.4.1. Charakterisierung der Donorstärke mittels ⁷⁷ Se-NMR- Spektroskopie.....	95
3.4.2. Elektrosterische Charakterisierung mittels TEP und %V _{bur}	98
4. Zusammenfassung und Ausblick	113
5. Summary and outlook	120
6. Experimenteller Teil.....	126
6.1. Methoden.....	126
6.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken	126
6.1.2. Lösungsmittel.....	126
6.2. Analytische Methoden.....	126
6.2.1. Massenspektrometrie.....	126
6.2.2. Elementaranalyse	127
6.2.3. NMR-Spektroskopie	127
6.2.4. Infrarotspektroskopie	128
6.2.5. μ-RFA Analysen	128
6.2.6. Superconducting-Quantum-Interference-Device-Analyse	128
6.2.7. Schmelzpunktbestimmung	128
6.2.8. Quantenchemische Methoden.....	128
6.2.9. Einkristallröntgenstrukturanalyse	129
8.3. Durchgeführte Reaktionen.....	130
8.3.1. Darstellung von Carbodiphosphoranen	130

8.3.2. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Hexamethyldisilazanid-Komplexen	132
8.3.3. Umsetzung von CDP^{Cl} und $[\text{HCDP}^{\text{Cl}}]\text{Cl}$	137
8.3.4. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Gruppe 15 Elementchloriden	139
8.3.5 Umsetzungen zu elektrosterischen Charakterisierung	147
7. Literaturverzeichnis	148
8. Kristallographische Daten	156
8.1. Datenerfassung und Strukturverfeinerung	156
Anhang	200
Lebenslauf	200
Danksagung	201

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
AuCl(tht)	Chlorido(tetrahydrothiophen)gold(I)
bzw.	beziehungsweise
CDC	Carbodicarben
CDP	Carbodiphosphoran
CDP ^{CN}	Bis(cyanodiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{Cl}	Bis(chloridodiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{cycl}	1,1,3,3-tetraphenyl-1 λ^4 ,3 λ^4 -diphosphan
CDP ^{Fc2}	Bis(ferrocenyldiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{Me}	Bis(methyldiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{nBu}	Bis(<i>n</i> -butyldiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{NEt2}	Bis(diethylaminodiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{NMe2}	Bis(dimethylaminodiphenyl)carbodiphosphoran
CDP ^{(NMe2)6}	Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran
CDP ^{Ph}	Hexaphenylcarbodiphosphoran
EDA	Energy Decompositions Analysis
[Fe(HMDS) ₂]	Eisen(II)(hexamethyldisilazanid)
FLP	Frustriertes-LEWIS-Paar
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital
IR	Infrarot

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Kernspinresonanz
NOCV	natural orbitals for chemical valence
%V _{bur}	percent buried Volume
RT	Raumtemperatur
SQUID	Super Conducting Quantum Interference Device
TCA	Tolman Cone Angle
TEP	Tolman Electronic Parameter
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMS-OTf	Trimethylsilyltrifluormethansulfonat
VdW	Van der Waals
vgl.	vergleiche

1. Einleitung

Damit Kohlenstoff elektronisch gesättigt ist, werden vier weitere Elektronen zur „Erfüllung der Oktettregel“ benötigt. In nahezu allen Fällen wird dies durch die Ausbildung von Bindungen realisiert. Kohlenstoff zeigt ein Bestreben zur Ausbildung von vier Bindungen. Hierfür steht eine große Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten durch Ausbildung von Einfach- oder Mehrfachbindungen zur Verfügung. Ein Grund dafür ist die Elektronegativität des Kohlenstoffes: diese liegt nach der Skala von PAULING bei 2.55.^[1] Mit diesem Wert weist der Kohlenstoff eine durchschnittliche Elektronegativität im Vergleich zu den anderen Elementen im Periodensystem der Elemente auf und neigt dazu, mit relativ vielen Elementen kovalente Bindungen einzugehen. Der Kohlenstoff kann außerdem nahezu unbegrenzt mit anderen Kohlenstoffatomen Verknüpfungen (mit insgesamt bis zu vier Bindungspartnern) eingehen und dadurch verschiedenste zwei oder dreidimensionale Strukturen ausbilden. Besonders häufig kommt es hierbei zur Ausbildung von langkettigen oder ringartigen Strukturen.

Selten gibt es auch Ausnahmen, dass die Anzahl der acht Valenzelektronen nicht durch die Ausbildung von Bindungen erfolgt, sondern sich noch freie Elektronen(-Paare) am Kohlenstoff befinden. Zu diesen Ausnahmen zählt die prominente Stoffklasse der *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) sowie die Stoffklasse der Carbodiphosphorane (CDPs). Damit freie Elektronen(-Paare) am Kohlenstoff zurückbleiben, werden in der Regel Heteroatome eingesetzt. Durch den Einbau von Heteroatomen in der direkten Umgebung des Kohlenstoffes und der gehinderten Ausbildung von Doppelbindungen mit Elementen der dritten oder höheren Perioden bleiben die Elektronenpaare am Kohlenstoffatom als freie Elektronenpaare zurück.^[2]

1.1. Carbodiphosphorane

Die Stoffklasse der Carbodiphosphorane findet in der Literatur zum ersten Mal 1961 durch RAMIREZ *et al.* Erwähnung.^[3] Ihm gelang die Synthese des bis heute prominentesten Vertreters der CDPs, dem Hexaphenylcarbodiphosphoran (CDP^{Ph} , vgl. Abbildung 1).

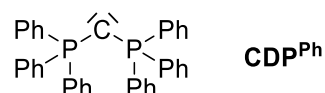


Abbildung 1: Hexaphenylcarbodiphosphoran (CDP^{Ph}).

Hierbei beschreibt RAMIREZ die Struktur in der LEWIS-Formel noch als Allen (vgl. Abbildung 3, $\text{CL}_2\text{-m}$). Generell war lange nicht klar, wie die Bindungsverhältnisse der CDPs zu beschreiben sind. Die Darstellung als Allen konnte allerdings durch eine Röntgenstrukturanalyse von WHEATLEY im Jahre 1971 widerlegt werden.^[4] Hierbei wurden zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle mit einem P–C–P-Winkel der zentralen Einheit von 145° und 131° gefunden (vgl. Abbildung 2). Die P–C–Abstände unterscheiden sich mit 0,4 pm nur marginal voneinander.

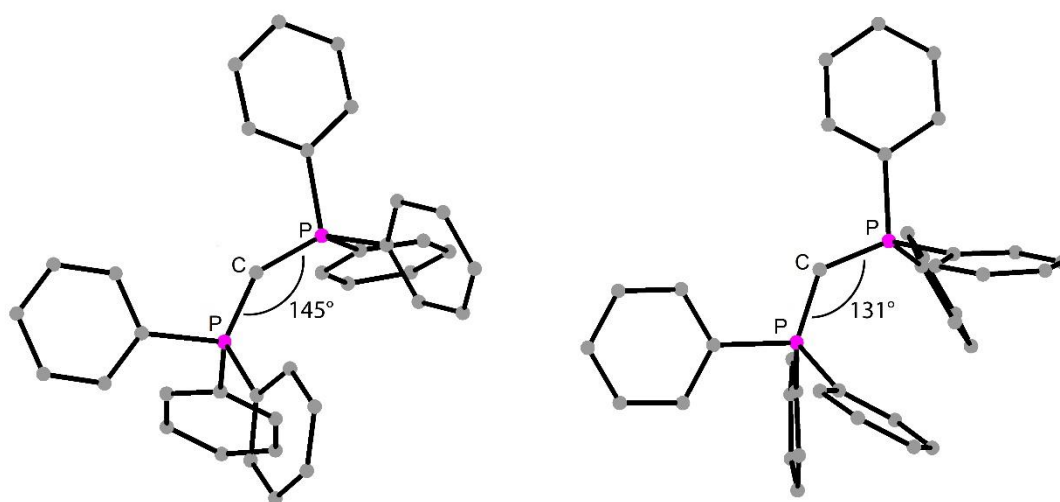


Abbildung 2: Molekülstrukturen der beiden Modifikationen des CDP^{Ph} von VINCENT und WHEATLEY. Kohlenstoff: grau, Phosphor: rosa. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Carbodiphosphorane gehören zur Stoffklasse der Carbone. Carbone besitzen am zentralen Donorkohlenstoffatom (C_0) zwei freie Elektronenpaare.^[5] Die Diskussion der Bindungsverhältnisse der Carbone brachte eine Vielzahl an verschiedenen LEWIS-Schreibweisen für diese Stoffklasse hervor, die von PETZ 2015 zusammengetragen wurden (vgl. Abbildung 3).^[6]

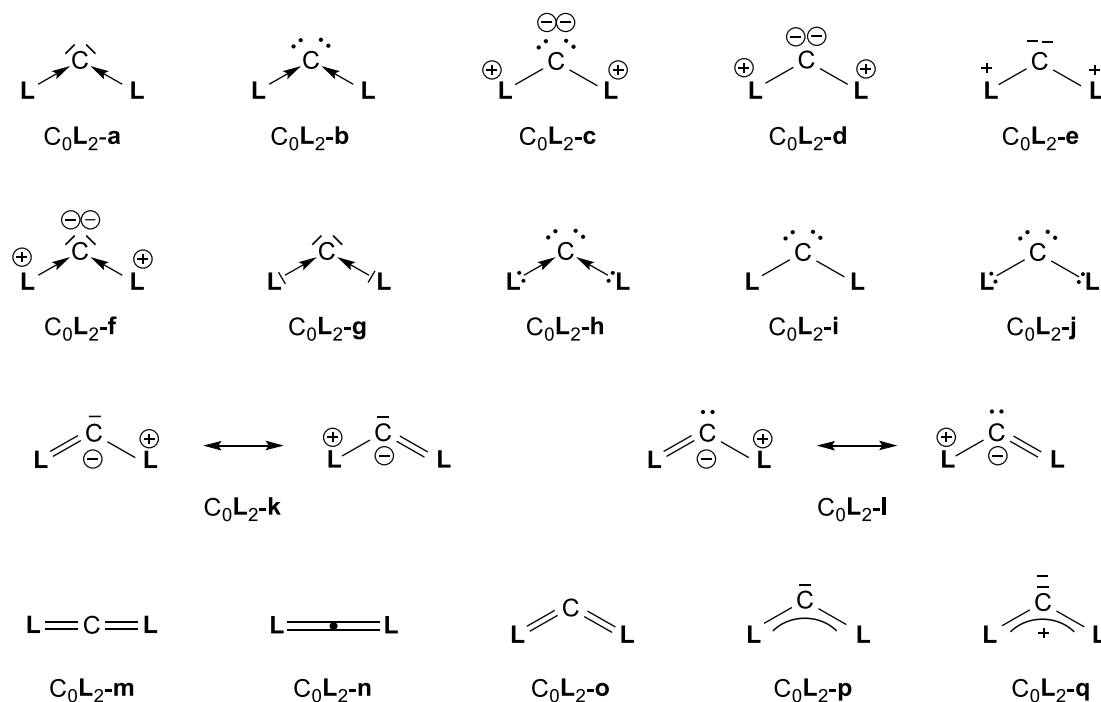


Abbildung 3: In der Literatur verwendete Schreibweisen für Carbone.

Erste kristallografische Untersuchungen der CDPs im Festkörper zeigten, dass die zentrale P–C–P-Baueinheit nicht linear, sondern gewinkelt vorliegt. Dennoch ist die Schreibweise als Allen nicht obsolet, da neuere Forschungsergebnisse aus 2017 von PARKIN *et al.* belegen, dass der Winkel der zentralen P–C–P-Einheit beim CDP^{Ph} in einem Bereich von 131° – 180° liegen kann.^[7]

Diese Vielfalt an Bindungswinkeln regte schon früh eine Diskussion über die Bindungsverhältnisse in CDPs an. So führte schon GLIDEWELL 1978 quantenchemische Berechnungen an CDPs durch.^[8] Er argumentiert mit dem

Einfluss des JAHN-TELLER-Effekts zweiter Ordnung und einem daraus resultierenden Energiegewinn bei einer Abwinklung der P–C–P-Achse.^[8] ALBRIGHT *et al.* publizierten 1980 einen weiteren Ansatz zur Erklärung der Bindungsverhältnisse und Winkel im CDP.^[9] Hierbei werden die beiden freien Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom beschrieben (Abbildung 3, C₀L₂**a–j**).^[9] Die aufzuwendende Energie zur Änderung des P–C–P-Winkels wird als sehr gering eingeschätzt.^[9] Als Ursache für die gewinkelte Struktur wird eine schlechte π -Akzeptorfähigkeit der P-Atome angegeben: je stärker der π -Akzeptorcharakter am P-Atom ausgeprägt ist, desto größer wird der Doppelbindungsanteil und desto mehr nähert sich der Winkel dem Wert von 180° an.^[9]

Zuletzt wurden quantenchemische Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in CDPs im Jahre 2006 von FRENKING *et al.* durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Bindungen zwischen den P-Atomen und C₀ hauptsächlich um eine Bindung dativer Natur handelt (Abbildung 3, C₀L₂-**a,b, f–h**), bei der das freie Elektronenpaar des P-Atoms in die leeren Valenzorbitale des C₀-Atoms doniert.^[10] Im Rahmen dieser Berechnungen konnte, wie in Abbildung 4 dargestellt, gezeigt werden, dass sowohl das Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) als auch das HOMO–1 mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind. Dies wird durch eine Natural-Bonding-Orbital(NBO)-Analyse untermauert, die eine Partialladung von –1.43 e[–] am C₀ liefert. Aufgrund dieser Erkenntnisse und um eine Abgrenzung von den Carbenen zu erlangen, wurde die Stoffklasse der Carbone eingeführt.^[10]

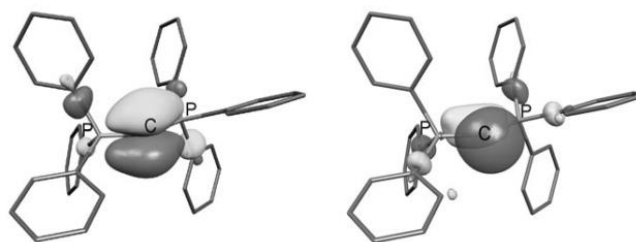


Abbildung 4: HOMO (links) und HOMO-1 (rechts) des CDP^{Ph} . Die Abbildung zeigt die KOHN-SHAM-Orbitale aus Rechnungen mit dem Funktional BP86 und SVP-Basissätzen der beteiligten Atome.^[10]

So konnten quantenchemische Rechnungen ein genaueres Modell aufzeigen, wie die Bindung zwischen C_0 und den Phosphanliganden zu verstehen ist. Das C_0 befindet sich in einem angeregten ^1D -Singulett-Zustand mit der Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^2$. Die Bindung zwischen C_0 und den Phosphanliganden ist als eine σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ($\text{L} \rightarrow \text{C}_0$) zu verstehen (Abbildung 5). Hierbei donieren die beiden P-Atome jeweils zwei Elektronen in Richtung des C_0 , um die fehlenden vier Elektronen für ein Erreichen der Edelgaskonfiguration des C_0 bereitzustellen. Diese vier Elektronen werden in das $2p_x$ - und das $2p_y$ -Orbital des C_0 doniert. Die Donation findet in einer in-Phasenkombination (+,+) in das unbesetzte $2p_x$ -Orbital (σ -Symmetrie) und einer out-Phasenkombination (+,-) in das $2p_y$ -Orbital (π -Symmetrie) statt. Die Anregungsenergie, um von dem ^3P in den ^1D -Zustand überzugehen, wird durch die starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Liganden und C_0 kompensiert.^[11,12]

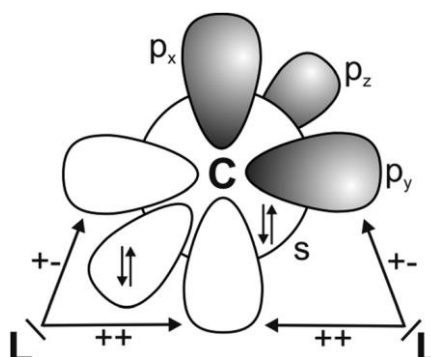


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Orbitalwechselwirkungen zwischen C_0 im ^1D -Zustand und zwei Donorliganden (L).

1.2. Verwandte Stoffklassen zu den CDPs

Eine Stoffklasse, die ähnliche Eigenschaften wie CDP Verbindungen aufweist, sind die NHCs. Diese werden in der Literatur häufig für Vergleiche mit CDP-Verbindungen herangezogen.^[13–15] Aufgrund der vielfältigen Untersuchungen und Prominenz von NHCs ist der direkte Vergleich der beiden Verbindungsklassen jedoch nur teilweise berechtigt.^[16,17] Durch einen Blick auf die vereinfachte Grenzelektronenverteilung in CDPs und NHCs können die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede veranschaulicht werden.

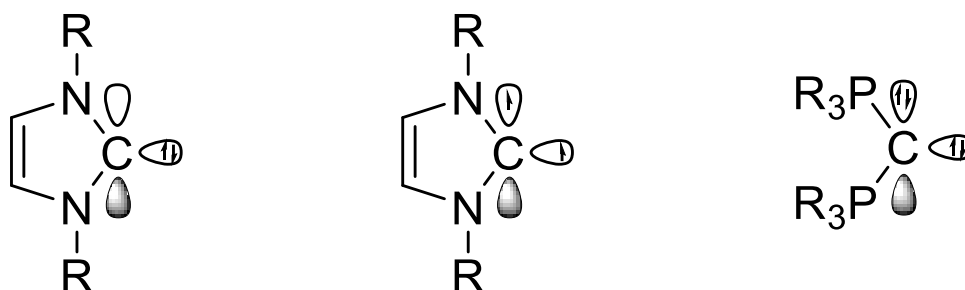


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Grenzorbitale in einem Singulett-NHC (links), Triplet-NHC (mitte) und CDP (rechts).

Die NHCs besitzen insgesamt zwei freie Elektronen, wodurch zwei verschiedene Zustände eingenommen werden können. Im energetisch günstigeren Singulettzustand befinden sich beide Elektronen gepaart in dem Orbital mit σ -Symmetrie. Im energetisch angeregten Tripletzustand befindet sich jeweils ein Elektron in dem Orbital mit σ - und π -Symmetrie.^[18] Bei den CDPs hingegen sind beide Valenzorbitale mit einem Elektronenpaar besetzt.^[10] Aus diesem Unterschied ergeben sich sowohl Gemeinsamkeiten – beides sind neutrale Nukleophile – aber auch Unterschiede: die NHCs können mit einer LEWIS-Säure eine σ -Donor und π -Akzeptorwechselwirkung eingehen.^[19] Durch das besetzte $2p_z$ -Orbital ist es den CDPs nicht möglich, eine Akzeptor-Wechselwirkung einzugehen, sondern nur Donor-

Wechselwirkungen.^[20] Aufgrund dieser Tatsachen ist der Vergleich zwischen den CDPs und den NHCs nur bedingt geeignet.

Resultierend aus den beiden freien Elektronenpaaren am C₀-Atom können die CDPs die in Abbildung 7 dargestellten dativen Bindungsmodi eingehen.^[6]

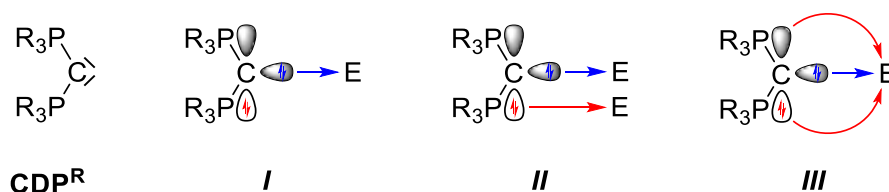


Abbildung 7: Mögliche Bindungsmodi eines CDPs (links) gegenüber einer (I und III) oder zwei (II) LEWIS-Säuren.

In Abbildung 8 ist eine weitere Stoffklasse gezeigt, die ein zweibindiges Kohlenstoffatom der formalen Oxidationsstufe ± 0 besitzt: die Carbodicarbene (CDC). Die CDCs finden das erste Mal im Jahr 2008 Erwähnung in experimentellen Arbeiten. Den Arbeitsgruppen um BERTRAND und ALCARAZO gelang hierbei die erste Synthese und Charakterisierung von CDCs sowie erste Folgereaktionen mit $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ und $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.^[21,22] Bei den CDCs erfolgt die Stabilisierung des C₀ nicht wie bei den CDPs über Phosphanliganden, sondern über zwei Carben-Liganden. Ähnlich wie bei den CDPs, bei denen sich Forschungsgruppen auf die Homogenkatalyse mit CDP-Pinzettenliganden spezialisiert haben, gibt es auch schon erste Erfolge bei der Homogenkatalyse mit CDC-Pinzettenliganden.^[23,24] Im Gegensatz zu den CDP-Pinzettenliganden gibt es für die CDCs bisher keine experimentellen Untersuchungen zu den elektrosterischen Eigenschaften.^[25] Theoretische Untersuchungen zu den CDCs erfolgten, wie auch für die CDPs, von FRENKING und TONNER.^[15]

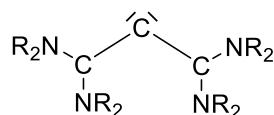
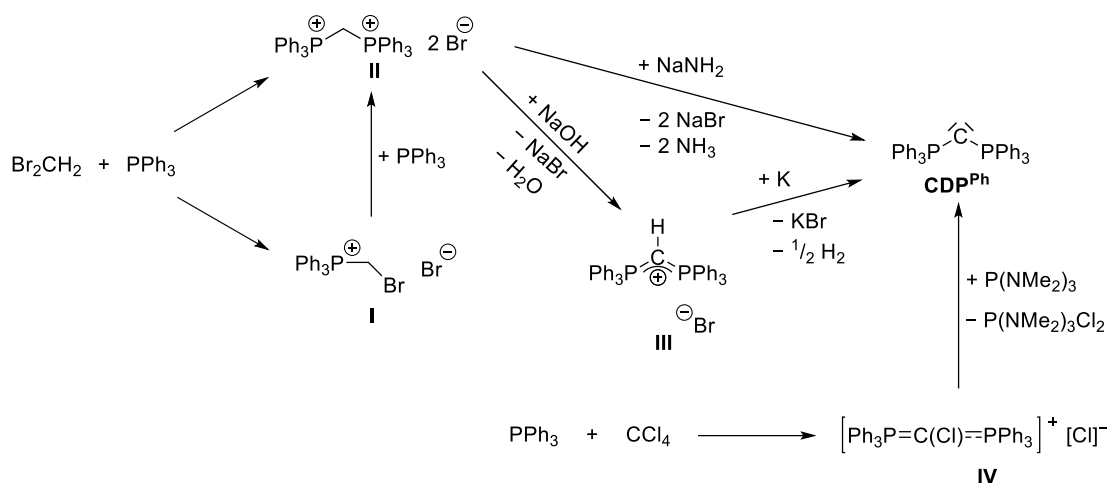


Abbildung 8: LEWIS-Darstellung eines Carbodicarbids.

1.3. Synthesestrategien zur Darstellung von CDPs

Zur Darstellung von CDP Verbindungen sind in der Literatur eine Vielzahl unterschiedlicher Syntheserouten beschrieben.^[3,26–28] Für das bereits früh beschrieben und häufig verwendete CDP^{Ph} sind heutzutage drei Darstellungsmethoden bekannt (vgl. Schema 1).^[3,26–28] So gibt es neben der Synthese von RAMIREZ aus dem Jahr 1961 (Reduktion des Methylen[bis-(triphenylphosphonium)]bromids ($[\text{HCDP}^{\text{Ph}}][\text{Br}]$) durch Kalium) auch noch eine andere ähnliche Synthese von ZYBILL und MÜLLER aus dem Jahre 1987.^[3,29] Der Unterschied zwischen der Synthese von RAMIREZ und der von ZYBILL und MÜLLER liegt vor allem darin, dass RAMIREZ das Dibromidsalz des zweifach protonierten CDP^{Ph} über eine zweistufige Synthese darstellt und es anschließend in zwei Schritten deprotoniert ($\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{CDP}^{\text{Ph}}$).^[26] ZYBILL und MÜLLER hingegen synthetisierten das Dibromidsalz ebenfalls ausgehend von Dibrommethan und Triphenylphosphin, allerdings in einem Schritt. Ebenso erfolgte die Deprotonierung mit 2.5 Äquivalenten (Äq.) Natriumamid in einem Schritt ($\text{II} \rightarrow \text{CDP}^{\text{Ph}}$).



Schema 1: Syntheserouten des CDP^{Ph} nach RAMIREZ, APPEL und ZYBILL und MÜLLER.^[3,26–28]

Einen anderen Ansatz zur Synthese von CDP^{Ph} stammt von der Arbeitsgruppe APPEL. Sie setzten Tetrachlormethan mit drei Äq. Triphenylphosphin um und erhielten neben Verbindung IV noch das Dichlortriphenylphosphoran.^[27] Anstatt diese Vorstufe mit einer BRØNSTEDT-Base umzusetzen, nutzte APPEL mit Tris(dimethylamino)phosphin ein Reagenz zur Dehalogenierung, um das CDP^{Ph} zu erhalten.^[28]

Neben dem CDP^{Ph} haben sich vor allem die Gruppen um APPEL und SCHMIDBAUR in den 1970er und 1980er Jahren mit der Synthese neuartiger CDPs beschäftigt. APPEL forschte vor allem an Chlorido- und Amino-substituierten CDPs (vgl. Abbildung 9). Für die Synthese der gemischt substituierten CDPs mit Amino-Substituenten ging APPEL über die Chlorido-substituierten Derivate und setzte diese mit den korrespondierenden Aminen um.^[30,31] Eine Ausnahme bildet das in Abbildung 9 dargestellte vollständig Amino-substituierte CDP. Dafür wurde ein eigenes Syntheseverfahren entwickelt.^[32]

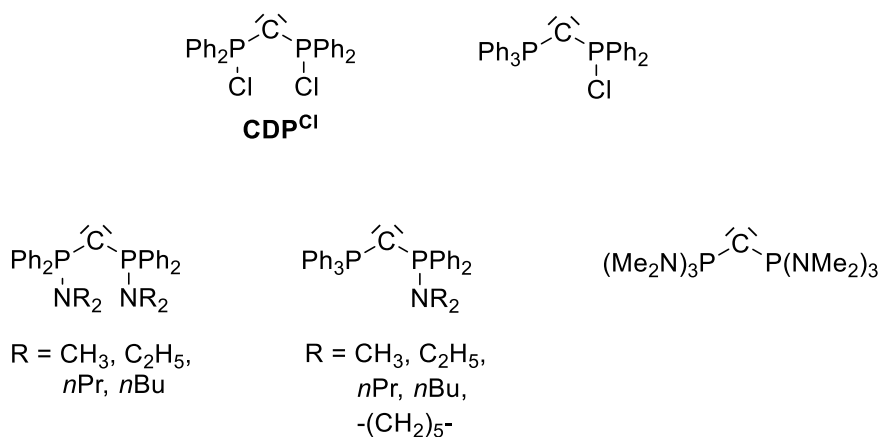


Abbildung 9: LEWIS-Darstellungen der Chlorido- (oben) und Amino-substituierten CDPs von APPEL.^[30-34]

SCHMIDBAUR hingegen beschäftigte sich mit Alkyl- und Aryl-substituierten CDPs. Hier war es ihm ebenfalls möglich CDPs darzustellen, die ähnlich zu NHCs ein cyclisches Grundgerüst besitzen (vgl. Abbildung 10 (oben)).^[35-37]

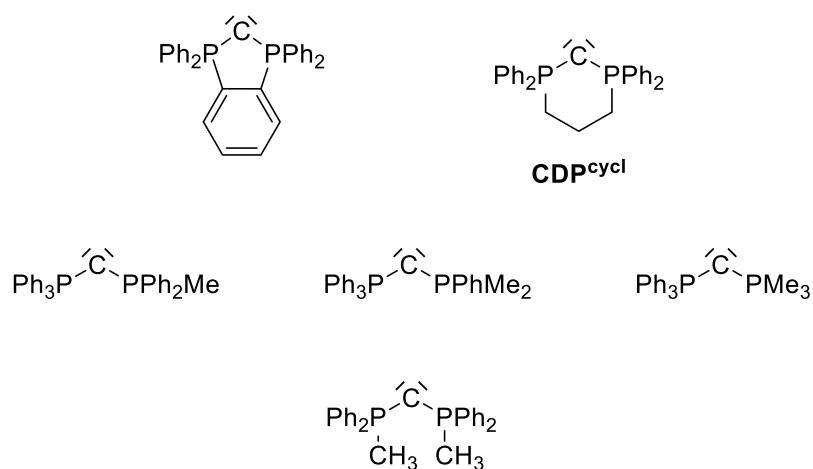
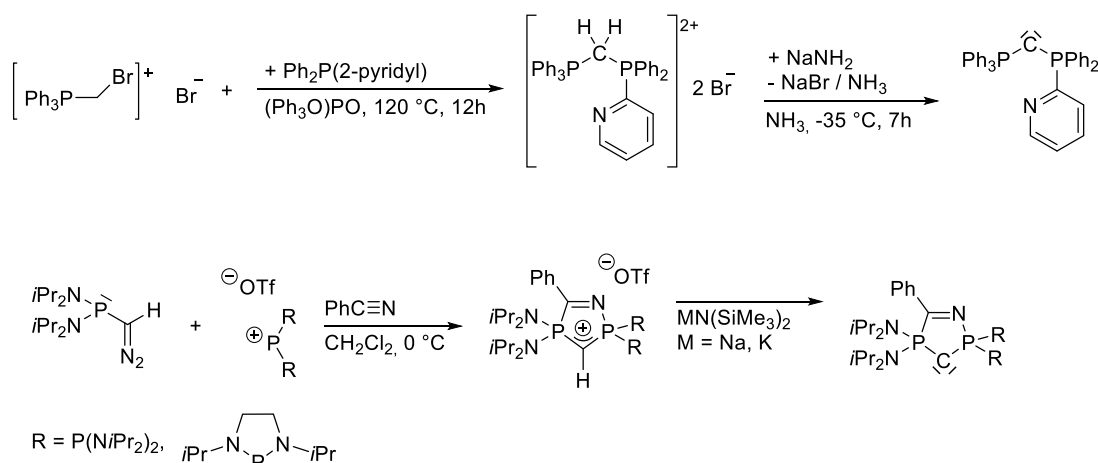


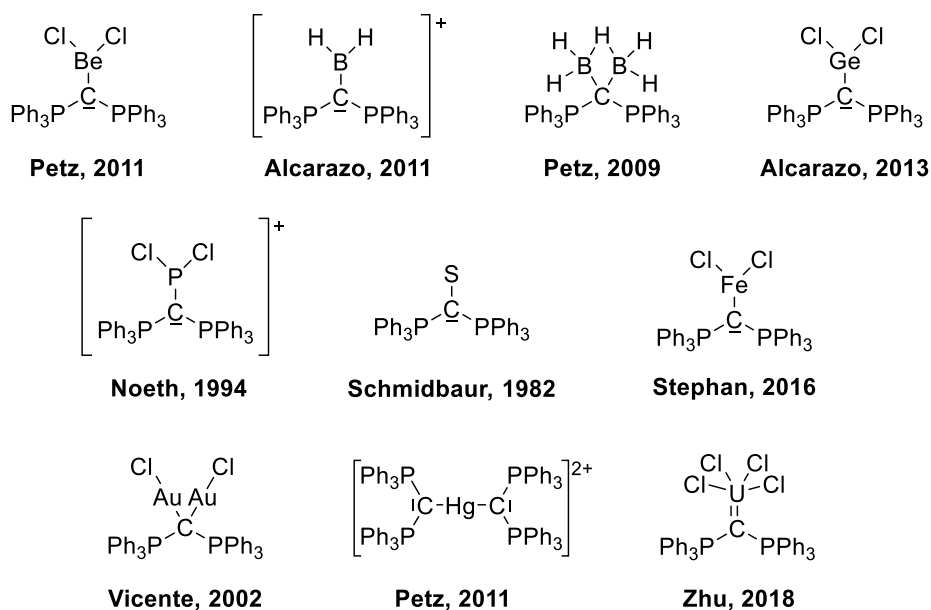
Abbildung 10: LEWIS-Darstellung der cyclischen (oben) und Alkyl- und Aryl-substituierten CDPs von SCHMIDBAUR.^[35-37]

Des Weiteren haben sich die Forschungsgruppen um ALCARAZO und BACEIREDO in der Synthese neuer CDPs hervorgetan.^[38,39] In Schema 2 ist jeweils die Darstellung eines CDPs von ALCARAZO und BACEIREDO dargestellt.


 Schema 2: Synthesewege der neu dargestellten CDPs von ALCARAZO (oben) und BACEIREDO (unten).^[38,39]

1.4. CDP als Komplexliganden

Das Reaktionsverhalten der CDPs gegenüber organischen und anorganischen Substraten ist vielfältig untersucht.^[6] Das am häufigsten und detaillierteste untersucht CDP stellt das CDP^{Ph} dar. Mit Blick auf das Periodensystem der Elemente (PSE) ist heute eine Vielzahl an Addukten der CDPs in fast allen Elementen des PSEs vorhanden. In Abbildung 11 ist eine Auswahl an CDP-Addukten und -Komplexen dargestellt.


 Abbildung 11: Auswahl an verschiedenen literaturbekannten CDP-Addukten und -Komplexen.^[20,40,49,41–48]

Mit Ausnahme der Alkalimetalle und den Edelgase gibt es zu jeder Gruppe des p-Blocks (Abbildung 12) und mit Ausnahme der Gruppen 3 und 5 zu jeder Gruppe des d-Blocks CDP-Verbindungen (Abbildung 13).

Gruppe im PSE							
1	2	13	14	15	16	17	18
H							He
Li	Be ^[49-51]	B ^[20,42,52]	C ^[53,54]	N ^[55]	O	F ^[56]	Ne
Na	Mg ^[54]	Al ^[54,57]	Si ^[58,59]	P ^[37,60-64]	S ^[65-68]	Cl ^[56]	Ar
K	Ca	Ga ^[69]	Ge ^[47]	As	Se ^[65]	Br ^[56]	Kr
Rb	Sr	In ^[57]	Sn ^[47]	Sb	Te ^[65]	I ^[70]	Xe
Cs	Ba	Tl ^[71,72]	Pb	Bi	Po	At	Rn

Abbildung 12: Ausschnitt aus dem Periodensystem der p-Block Elemente. Elemente mit denen CDP-Komplexe existieren sind grün eingefärbt.

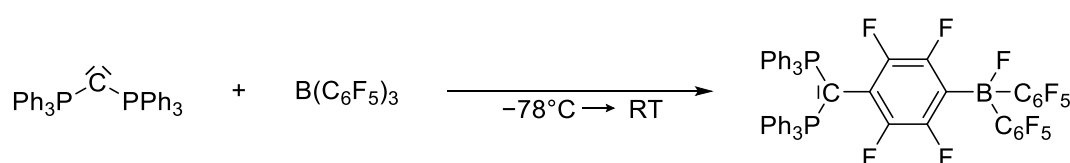
Gruppe im PSE									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ^[46]	Co	Ni ^[73-75]	Cu ^[48,76,77]	Zn ^[78]
Y	Zr ^[79]	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh ^[80]	Pd ^[38,73]	Ag ^[81]	Cd ^[78]
La	Hf	Ta	W ^[82-84]	Re ^[40,85]	Os	Ir ^[86]	Pt ^[73,83,87,88]	Au ^[41,76,89]	Hg ^[48]

Abbildung 13: Ausschnitt aus dem Periodensystem der d-Block Elemente. Elemente mit denen CDP-Komplexe existieren sind grün eingefärbt.

1.5. Anwendungsgebiete von Carbodiphosphoranen

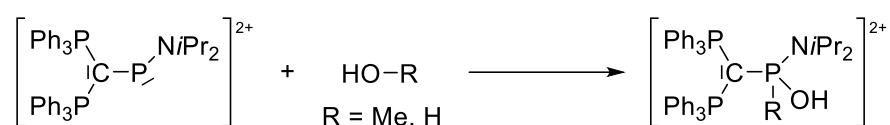
Mögliche Anwendungen von CDPs sind deutlich schlechter etabliert als es bei den NHCs der Fall ist. Dennoch gibt es Erkenntnisse darüber, welchen Anwendungszweck die CDPs haben könnten.

So gelang ALCARAZO 2010 mit Hilfe des CDP^{Ph} die Erzeugung von frustrierten LEWIS-Paaren (FLP). Hierzu setzte er das CDP^{Ph} mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol bei niedriger Temperatur um (vgl. Schema 3).^[53]



Schema 3: Darstellung eines FLP mit Hilfe eines CDP von ALCARAZO.^[53]

Weitere Forschungsanwendungen finden CDPs als Ligand für Katalysen und Aktivierungen kleiner Moleküle. Ein Großteil der Arbeiten auf diesem Gebiet stammt von den Forschungsgruppen um VIDOVIC und BACEIREDO. Der Forschungsgruppe um VIDOVIC gelang es durch einen dikationischen CDP-Phosphonium-Komplex Wasser und Methanol oxidativ zu addieren (vgl. Schema 4).^[63,90,91]



Schema 4: Oxidative Addition von Wasser und Methanol an einem dikationischen CDP-Phosphonium-Komplex.^[63,90,91]

Eine weitere Anwendung fanden CDP Verbindungen bereits als Katalysatormaterialien. Hierfür wurden CDP-AuCl-Komplexe mit NHC-AuCl-Komplexen in unterschiedlichen katalytischen Reaktionen wie zum Beispiel Benzylierung, [4+2]-Cycloaddition, Cyclomerisierung und

Hydroarylierung verglichen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich die CDP–Au-Komplexe für diese Reaktionstypen eignen und teilweise sogar die Performance der NHC-Komplexe übertrafen.^[92] Ebenfalls im katalytischen Bereich konnte die Forschungsgruppe um BACEIREDO zeigen, dass die in Abbildung 14 gezeigten CDP-Komplexe für die Hydroaminierung und die Hydroalkoxylierung als Katalysatoren geeignet sind.^[76]



Abbildung 14: von BACEIREDO für die Katalyse Verwendete CDP-Komplexe: Au-Komplex (links) und Cu-Komplex (rechts).^[76]

2013 gelang es der Forschungsgruppe STEPHAN CO₂ unter Zuhilfenahme eines *in-situ* generierten CDPs in Gegenwart von ZnI₂ katalytisch zu CO zu reduzieren.^[93] Hierbei wurde das in Abbildung 15 dargestellte CDP *in-situ* aus [(Et₃P)₂CH₂][I₂] und Et₃P generiert.

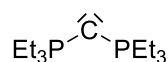


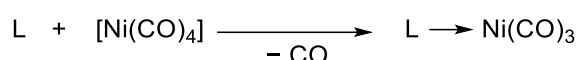
Abbildung 15: *in-situ* generiertes CDP zur katalytischen Reduktion von CO₂ zu CO.

Während der katalytischen Reaktion bildet sich hierbei das Addukt aus CDP und CO₂, an dem anschließend die Reduktion durch das Zink stattfindet.

1.6. Elektrosterische Charakterisierungsmethoden

1.6.1. Quantifizierung der Donorstärke

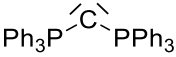
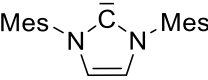
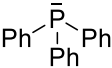
Die Gesamtdonorstärke eines Liganden kann durch den TOLMAN-Electronic-Parameter (TEP) bestimmt werden. Dieser Parameter wurde im Jahre 1970 von TOLMAN für die Ligandenklasse der Phosphane entwickelt.^[94] Später wurde der TEP auch noch für andere Ligandenklassen wie NHCs^[95] und CDPs^[96] benutzt. Bei dem TEP handelt es sich um einen rein experimentell ermittelten Wert. Hierbei werden die zu untersuchenden Liganden jeweils mit Nickeltetracarbonyl zum korrespondierenden Nickeltricarbonylkomplex umgesetzt (vgl. Schema 5). Von diesem Komplex wird mittels Infrarot(IR)-Spektroskopie die Frequenz der CO-Streckschwingung ermittelt. Bei der erhaltenen Schwingungsfrequenz handelt es sich um den TEP. Der Parameter wird in der Einheit cm^{-1} angegeben.



Schema 5: Darstellung eines Komplexes mit einem Liganden (L) zur Bestimmung des TEP.

Je besser die Elektronendonoreigenschaften des CDP sind, desto mehr Elektronendichte wird von dem Liganden auf das Metall (in dem Fall des TEP handelt es sich bei dem Metall um Nickel) übertragen, wodurch die Elektronendichte am Metall zunimmt. Durch die zunehmende Elektronendichte am Metallatom doniert dieses mehr Elektronendichte in die π^* -Orbitale der Carbonylliganden und schwächt so die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Dies wirkt sich auch auf die CO-Streckschwingung aus: je besser ein Ligand donieren kann, desto kleiner wird die Wellenzahl der CO-Streckschwingung. In Tabelle 1 ist ein Vergleich aus einem NHC, einem CDP und einem Phosphanliganden dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich der TEP von CDP, NHC und Phosphanliganden.^[96]

Verbindung	TEP / cm^{-1}
	2032
	2054
	2069

Die in Tabelle 1 gezeigten TEP-Werte machen deutlich, dass das CDP^{Ph} im direkten Vergleich der drei Liganden den stärksten σ -Donor darstellt.

Eine weitere Methode zur Quantifizierung der Donorstärke von NHC-Liganden wurde von der Gruppe um GANTER im Jahr 2013 vorgestellt. Hierbei wird statt eines Carbonylkomplexes ein Selenkomplex gebildet und die Quantifizierung erfolgt über die $^1J_{\text{C-Se}}$ -Kopplung aus der ^{13}C -Kernspinresonanz-(NMR)Spektroskopie.^[97,98] Mit Hilfe der chemischen Verschiebung des zentralen C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum können Rückschlüsse auf die vorhandene Elektronendichte am zentralen C-Atom geschlossen werden. Durch die Betrachtung der $^1J_{\text{C-Se}}$ -Kopplung können zudem Rückschlüsse auf die donierte Elektronendichte vom zentralen C-Atom auf das Se-Atom gezogen werden. Dies ist auf die Veränderung der elektronischen Umgebung des zentralen C-Atoms, aber auch des Se-Atoms zurückzuführen, die wiederum durch die elektronischen Eigenschaften des Liganden direkt beeinflusst.

1.6.2. Sterische Charakterisierung

Eine der ersten Kenngrößen für die sterische Klassifizierung von Liganden war der sogenannte TOLMAN-Cone-Angle (TCA). Dieser wurde das erste Mal mit Hilfe eines 3D-Modelles eines Nickelkomplexes händisch bestimmt (vgl. Abbildung 16 (links)).^[99]

Heutzutage wird allerdings ein anderer Parameter genutzt: das *percent buried volume* ($\%V_{\text{bur}}$). Es handelt sich ebenfalls um einen rein experimentell ermittelten Parameter. Zur Ermittlung wird die Anordnung des Liganden in einem Übergangsmetallkomplex um das Zentralatom betrachtet (vgl. Abbildung 16 (rechts)).^[100] Für die Bestimmung werden lineare Komplexe, meistens mit Münzmetallhalogeniden, verwendet. Als Standard werden vorwiegend Gold(I)-Chlorido-Komplexe verwendet. Für die Bestimmung des $\%V_{\text{bur}}$ wird die Molekülstruktur im Festkörper benötigt, die durch eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse erhalten werden kann. Zur Berechnung des $\%V_{\text{bur}}$ werden die Strukturdaten in das Programm SambVca (*Salerno molecular buried volume calculation*) geladen und berechnet.^[101] Bei dieser Berechnung wird der Abstand zwischen Liganden und dem Metallatom auf 200 pm normiert. Um das Metallatom wird eine Kugel mit einem festgelegten Radius simuliert ($r = 350$ pm). Das Programm berechnet nun das von dem Liganden eingenommene Volumen. Das Ergebnis ist das $\%V_{\text{bur}}$. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich die verschiedenen Substanzklassen gut miteinander vergleichen. In Abbildung 16 ist der Vergleich eines Kegelwinkels (TCA) und des $\%V_{\text{bur}}$ zur Verdeutlichung der Unterschiede grafisch dargestellt.

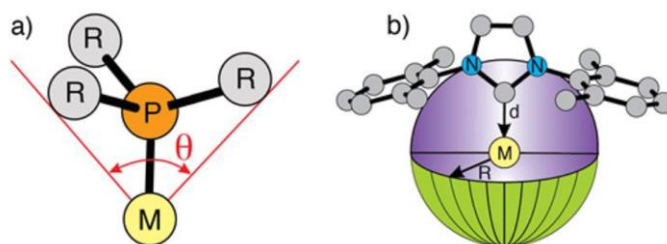


Abbildung 16: Vereinfachte Darstellung eines Kegelwinkels eines Phosphanliganden (a) und der Sphäre zur Berechnung des %V_{bur} des NHC^{Mes}-Liganden (b).^[101]

In Tabelle 2 ist das %V_{bur} für das CDP^{Ph}, einem NHC und einen Phosphanliganden zusammengefasst. Bei der Berechnung des %V_{bur} wurde jeweils der Ligand-Metallatomabstand auf 200 pm, normiert um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten.

Tabelle 2: Vergleich des %V_{bur} von CDP, NHC und Phosphinliganden. Das %V_{bur} wurde mit einer Normierung der Ligand-Metall-Bindungslänge auf 200 pm für das CDP und den Phosphanliganden berechnet. Hierbei wurden jeweils die Gold(I)Chlorido-Komplexe verwendet. Bei dem NHC wurde der Komplex (NHC)Ir(CO)₂Cl verwendet und die Bindungslänge auf 210 pm normiert.^[77,100–102]

Verbindung	%V _{bur} / 200 pm
	43.4
	36.5
	34.8

Trotz der sterisch anspruchsvollen Mesitylengruppen am NHC, besitzt das CDP den größten sterischen Anspruch der drei verglichenen Liganden. Dieses wird auch beim Vergleich der sterischen Karten in Abbildung 17 noch einmal deutlich.

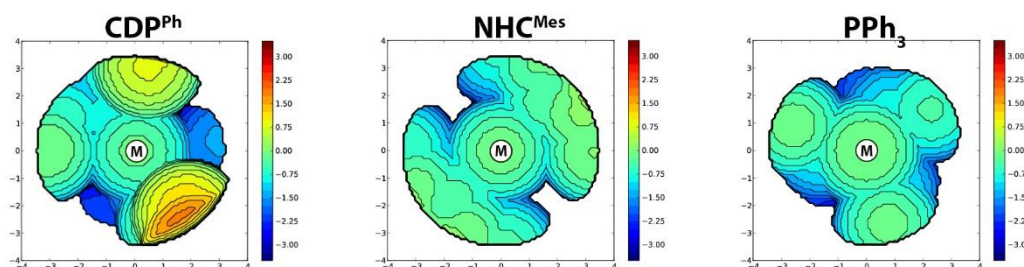


Abbildung 17: Sterische Karten aus dem SambVca Programm für CDP^{Ph} (links) NHC^{Mes} (mittig) Triphenylphosphan (rechts).

Die sterischen Karten zeigen mittels Farbcodierung die Bereiche an, die von dem Liganden eingenommen werden. Hierbei liegt das Zentrum des Metallatoms auch im Zentrum der zweidimensional dargestellten sterischen Karte. In die nicht eingefärbten Bereiche tritt der Ligand nicht in die simulierte Kugel ein. Je mehr Rottöne zu sehen sind, desto mehr Volumen nimmt der Ligand in der simulierten Kugel um das Metallatom ein. Bei dem CDP^{Ph} ist zu erkennen, dass ein Phenylring etwas weiter in die Sphäre um das Zentralatom ragt. Hieraus resultiert ein großer Teil des sterischen Anspruches des CDP^{Ph} aus. Gegenüberliegend (Abbildung 17, linke obere Ecke des CDP^{Ph}) erkennt man zwei weitere Phenylringe, die eine geringere Ausdehnung zeigen. Bei dem NHC^{Mes} ist die symmetrische Anordnung der Mesitylengruppen zu erkennen, die fast planar zu der Sphäre stehen und dadurch ein vergleichsweise geringes Volumen der Kugel einnehmen. In der sterischen Karte des Triphenylphosphan sind die durch die C₃-Symmetrie gleichmäßig hereinragenden Phenylgruppen gut sichtbar.

1.7. Vorarbeiten aus dem AK Kuzu

Im Arbeitskreis von ISTEMI KUZU wird seit mehreren Jahren auf dem Gebiet der CDP auf vielfältige Weise geforscht. Hieraus resultierten einige vorrangegangene Ergebnisse, auf denen Teile dieser Arbeit aufbauen. So hat NIS-JULIAN KNEUSELS im Rahmen seiner Masterarbeit die strukturelle Aufklärung der schweren Homologe der Elementtrichloride der Gruppe 15 (SbCl_3 und BiCl_3) als Addukte des CDP^{Ph} durchgeführt. Zudem konnte er weiterführende Reaktivitäten eines Adduktes mit Phosphortrichlorid untersuchen. Ein weiterer Teil seiner Arbeit war die Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Komplexes aus CDP^{Ph} und Eisen(II)bis(trimethylsilylamid).^[103]

Weitere Vorarbeiten erfolgten im Rahmen meiner Masterarbeit, in der ich die Reaktivität des Bis(chloridodiphenyl)carbodiphosphorans (CDP^{Cl}) in Salzmethathesereaktionen zur Darstellung neuer Carbodiphosphorane untersucht habe.^[104] In dieser Arbeit wurden die vorhergehenden Ergebnisse reproduziert und die Charakterisierungen abgeschlossen, sowie Folgereaktionen durchgeführt.

2. Zielsetzung und Motivation

Die Forschung auf dem Gebiet der CDPs ist, wie in Kapitel 1 gezeigt, im Gegensatz zu den NHCs bei weitem nicht so ausführlich. In den wenigsten Fällen wurden zudem weiterführende Reaktivitäten untersucht. So sollten im Rahmen dieser Arbeit CDPs in unterschiedlichen Bereichen untersucht werden.

Die Synthese und Charakterisierung von neuen und bekannten CDPs soll durchgeführt und unter Umständen die Syntheseroute optimiert werden. Bei der Synthese neuer CDPs lag das Augenmerk auf der Darstellung weiterer lagerbarer CDPs. Dies soll einerseits ausgehend vom CDP^{Cl} erfolgen, andererseits sollen auch neue Synthesewege, die sich für die Darstellung neuer CDPs eignen gesucht und etabliert werden.

Mit diesen CDPs sollen anschließend elektrosterische Charakterisierungen mittels TEP und %V_{bur} durchgeführt werden, um diese mit verwandten Stoffklassen vergleichen zu können. Ergänzend dazu soll eine geeignete Charakterisierungsmethode für die Donorstärke und das einnehmende Volumen des CDPs in der Ligandensphäre eines Zentralatoms gefunden werden. Die bereits aus der Literatur bekannten Methoden zur elektrosterischen Charakterisierung wurden bereits in Kapitel 1 vorgestellt. Diese sollen auf die CDPs übertragen werden.

Es sollten CDPs mit verschiedenen Verbindungen umgesetzt werden, um neue CDP-Addukte zu generieren. Hierbei liegt der Fokus auf der Darstellung von Addukten, die außergewöhnliche Eigenschaften vermuten lassen, sowie Addukten mit Elementen, die bisher noch nicht literaturbekannt sind (vgl. Abbildung 12 und Abbildung 13).

Weiterhin galt es die Frage zu klären, ob die bisher bekannten Komplexe mit CDPs, ähnlich wie das von KNEUSELS synthetisierte Addukt mit Phosphortrichlorid, weitere interessante Reaktivitäten zeigen.

In Abbildung 18 sind die Vorgehensweisen der verschiedenen Teilgebiete und ihre Verknüpfungen untereinander schematisch dargestellt.

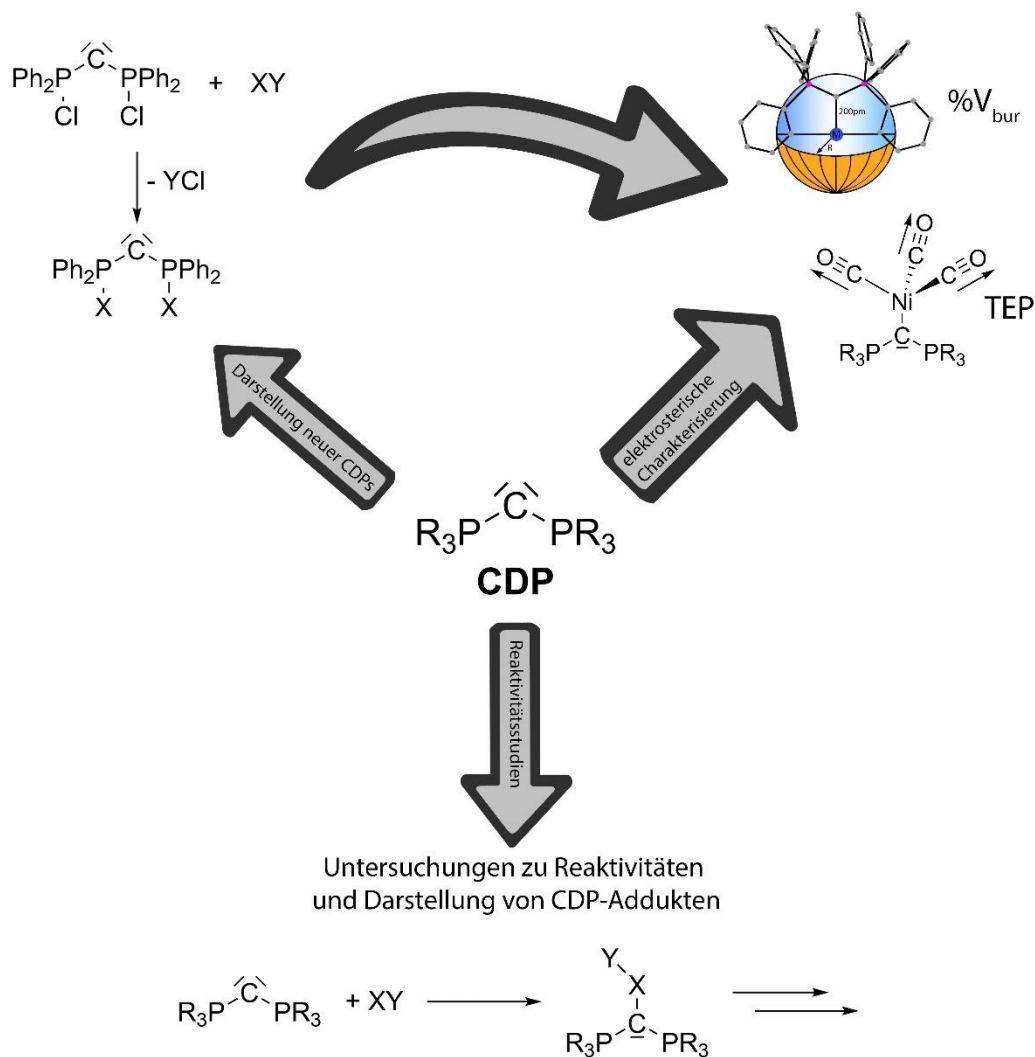


Abbildung 18: Schematische Übersicht der zu untersuchenden Themen im Rahmen dieser Arbeit.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, werden die CDPs im Rahmen dieser Arbeit unter verschiedensten Gesichtspunkten untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind im Folgenden in vier thematisch getrennten Unterkapiteln gezeigt.

Das erste Unterkapitel behandelt Umsetzungen unterschiedlicher CDPs mit Hexamethyldisilazanidkomplexen. Dies geschieht unter zwei der im Kapitel 2 genannten Gesichtspunkte. Hierbei sollen neue CDP-Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften, durch die Verwendung von Übergangsmetallen, synthetisiert werden.

Das zweite Unterkapitel beschäftigt sich mit der Chemie des CDP^{Cl} und der Funktionalisierung zur Darstellung neuer CDP-Verbindungen über dieses.

Das dritte Unterkapitel baut auf den Arbeiten von KNEUSELS auf und beschäftigt sich mit der Reaktivität von CDPs gegenüber Gruppe 15 Elementchloriden. Hierbei werden sowohl die Bildung neuartiger Verbindungen als auch deren Folgechemie untersucht.

Im vierten und letzten Kapitel geht es um die elektrosterische Charakterisierung von CDPs. Hierbei werden sowohl der TEP als auch das $\%V_{\text{bur}}$ untersucht.

3.1. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Hexamethyldisilazanidkomplexen

Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung von CDPs mit verschiedenen Hexamethyldisilazanidkomplexen behandelt. Es wurden Umsetzungen mit einer Vielzahl an Haupt- und Nebengruppenkomplexen durchgeführt.

3.1.1. Umsetzungen mit Eisen(II)-bis(hexamethyldisilylamid)-Komplexen

Die Umsetzung von CDPs mit 3d-Metall-Hexamethyldisilazanid-(HMDS)-Komplexen erfolgte auf Grundlagen der ersten Reaktion von KNEUSELS.^[103] Ihm gelang es, einen Komplex aus Eisen(II)-bis(trimethylsilylamid) ($[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$) und CDP^{Ph} darzustellen und seine Struktur mittels Röntgenbeugung am Einkristall aufzuklären.

Durch Umsetzung von CDP^{Ph} mit $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ in Toluol bei Raumtemperatur (RT) entstand $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Fe}(\text{HMDS})_2]\cdot\text{Toluol}$ (**1**), das in Abbildung 19 vereinfacht dargestellt ist. Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan bei RT erhalten werden.

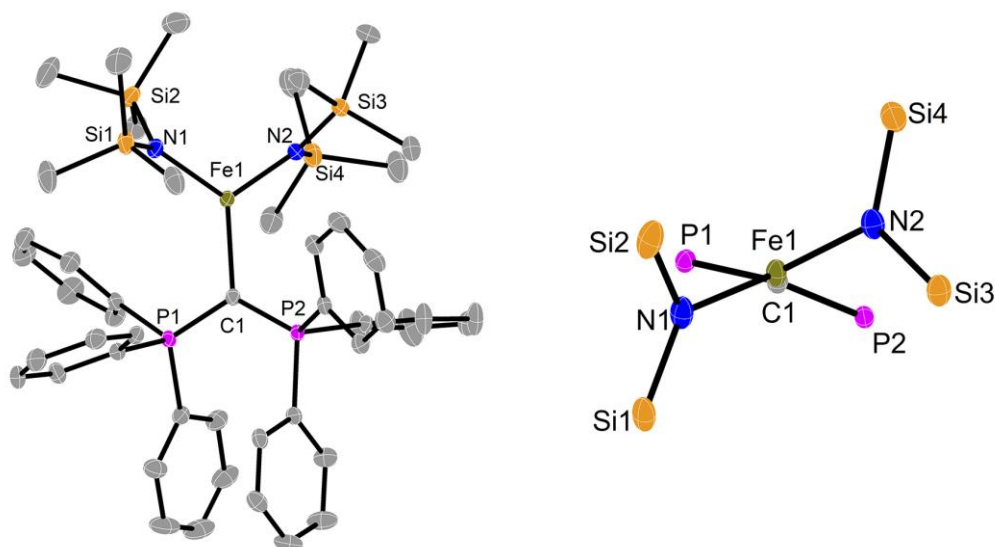


Abbildung 19: Molekülstruktur von **1** (links) und reduzierte Darstellung von **1** entlang der C1–Fe1-Achse (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und -Winkel [°]: C1–P1 170.2(2), C1–P2 172.0(2), C1–Fe1 214.7(2), Fe1–N1 1992.2(2), Fe1–N2 197.1(2), P1–C1–P2 120.0(1), P1–C1–Fe1 117.6(1), P2–C1–Fe1 122.1(1), N2–Fe1–N1 114.68(7), N2–Fe1–C1 120.81(7), N1–Fe1–C1 124.50(7).

1 kristallisiert in Form blassgrüner Stäbchen mit einem fehlgeordneten Molekül Toluol in der Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100\text{ K}$ betragen $a = 14.358(1)\text{ Å}$, $b = 16.772(2)\text{ Å}$, $c = 16.772(2)\text{ Å}$, $\alpha = 101.67(1)^\circ$, $\beta = 109.39(1)^\circ$ und $\gamma = 112.53(1)^\circ$. Sowohl das C1- als auch das Fe1-Atom sind trigonal planar koordiniert (Winkelsumme: $\sum\text{Fe1 } 360.0^\circ$, $\sum\text{C1 } 359.7^\circ$). Eine Verdrillung der Liganden entlang der C1–Fe1-Achse ist dem großen sterischen Anspruch der Liganden (CDP^{Ph} und N(SiMe₃)₂) geschuldet, so betragen die beiden N1/2–Fe1–C1–P1/2 Torsionswinkel 39.8° und 49.9° (Abbildung 19, rechts). Vergleichbare Verdrillungen wurden in der Literatur sowohl bei NHCs, abnormalen NHCs (Bindung zum Zentralatom nicht über den Carbenkohlenstoff, sondern über ein Kohlenstoffatom im Rückgrat des Imidazoliumrings) und auch CDP-Komplexen beobachtet (vgl. Abbildung 20).^[46,105,106]

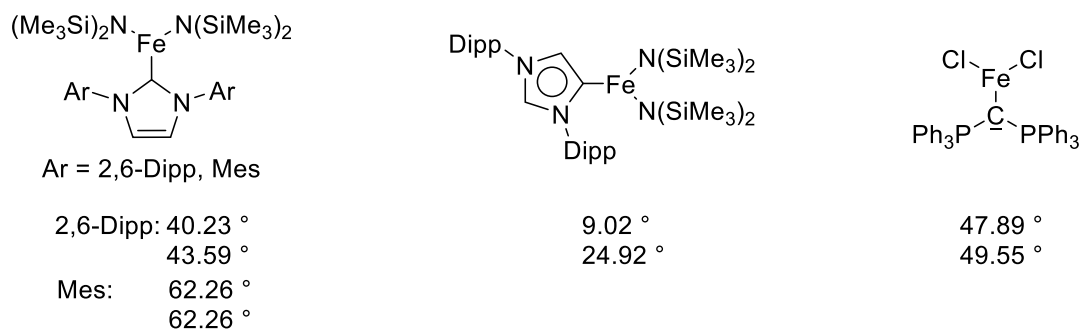


Abbildung 20: Literaturbekannte trigonal planare Eisen(II)-Komplexe. NHC-Eisen-Komplex (links), abnormaler NHC-Eisen(II)-Komplex (mittig) und CDP^{Ph}-Fe(II)-Komplex (rechts). Die Torsionswinkel sind unter der jeweiligen Verbindung angegeben.^[46,105,106]

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der HMDS-Liganden am Eisenatom ist der P–C–P-Winkel des CDP^{Ph} mit 120.0(1)° deutlich spitzer als im freien Liganden (131–180°).^[7] Der P1/2–C1-Abstand ist mit 170.2(2) pm bzw. 172.0(2) pm im Vergleich zum freien CDP^{Ph} (162.9 pm bis 163.7 pm für ein gewinkeltes CDP^{Ph} und 160.0 pm für die lineare Modifikation) um etwa 7–9 pm länger.^[4,7,107] Die Aufweitung des P1/2–C1-Abstandes stimmt mit der des Kations des einfach protonierten CDP^{Ph} ([HCDP^{Ph}]⁺) (d(P1/2–C1) = 169.7–171.6 pm) überein, was für eine Einfachbindung zwischen C1 und Fe1 spricht.^[49,53,108–110] Diese Bindungswinkel und -längen weisen die typischen Veränderungen am CDP^{Ph} auf, die für eine dative Bindung zum Eisenatom sprechen. Dennoch ist Abstand zwischen C1 und Fe1 mit 214.71(9) pm deutlich länger (5–10 pm) als die literaturbekannter Verbindungen von CDP^{Ph} mit Eisen.^[46] An **1** wurden von der Arbeitsgruppe A. EICHHÖFER im Rahmen einer Kooperation die magnetischen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurden Messungen in einem Super Conducting Quantum Interference Device (SQUID) bei verschiedenen Temperaturen vom 2–300 K durchgeführt. In Abbildung 21 sind die χT -Werte gegen die Temperatur aufgetragen.

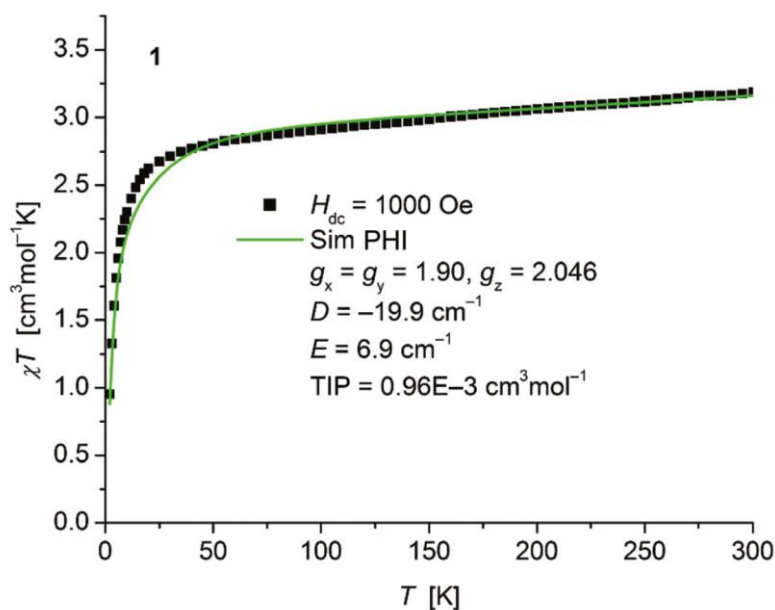


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit von χT für 1. Die grüne Linie gibt das Ergebnis einer Annäherung mittels der Methode kleinster Fehlerquadrate durch das PHI Programm^[111] wieder. Die einzelnen Messwerte sind durch die schwarzen Messpunkte dargestellt.

Die starke Abweichung von der simulierten Kurve lässt sich durch Verunreinigungen auf der Oberfläche der Kristalle erklären. Bei dieser Verunreinigung könnte es sich um CDP^{Ph} handeln. Aufgrund der Instabilität der Verbindung war es präparativ nicht möglich, die Kristalle in der nötigen Reinheit für diese Analyse zu erhalten, da sich auf der Kristalloberfläche wahrscheinlich Zersetzungsprodukte bildeten. Sowohl die magnetische Suszeptibilität χT bei Raumtemperatur (RT) mit $3.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ als auch die axiale Nullfeldaufspaltung D mit 19.9 cm^{-1} liegen im Bereich literaturbekannter dreifach koordinierter Eisen(II)-Komplexe ($\chi T_{\text{Lit}} = 3.49\text{--}3.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $D_{\text{Lit}} = -15.4\text{--}-23.3 \text{ cm}^{-1}$).^[106,112–114]

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten aufgrund des vorhandenen Paramagnetismus der Verbindung keine Resonanzsignale detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum war trotz der Verbreiterung der Signale durch den Paramagnetismus eine Zuordnung der Signale des in Abbildung 22 abgebildeten NMR-Spektrums möglich.

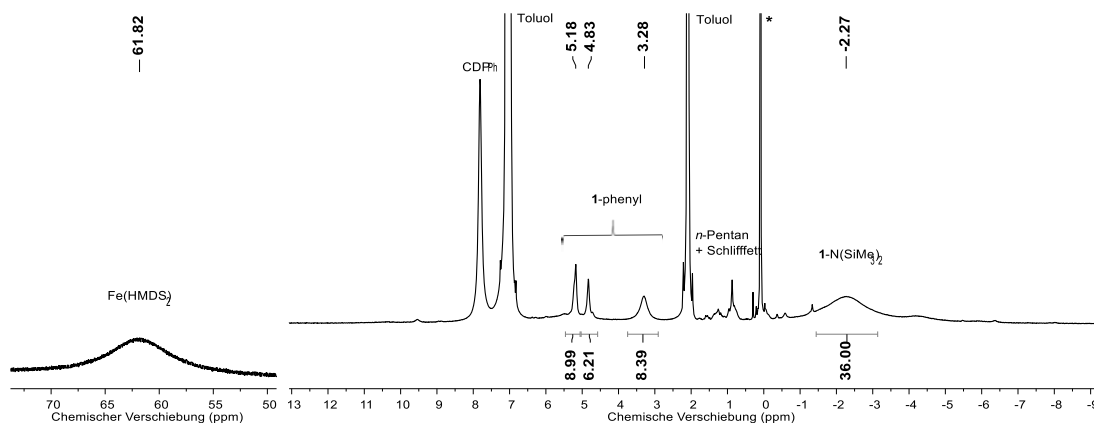


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum von **1** in Toluol- d_8 bei 293 K. * stellt eine Verunreinigung dar.

Wie in dem Spektrum zu erkennen ist, ist neben den Resonanzsignalen bei einer chemischen Verschiebung von 3.26–5.18 und –2.27 ppm auch noch freies CDP^{Ph} identifizierbar. Das freie CDP^{Ph} kann durch das charakteristische Resonanzsignal für das *para*-ständige Proton der Phenylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 8 ppm detektiert werden. Freies $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ ist dem Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 61.82 ppm zuzuordnen. Da sowohl freies CDP^{Ph} als auch freies $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ vorlagen, wurde die in Abbildung 23 gezeigte Reihe von ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 7.8 ppm, das freiem CDP^{Ph} zugeordnet werden kann, als auch das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von ~62 ppm zu. Dieses lässt auf eine teilweise Dissoziation bei RT schließen. Das Vorliegen des Gleichgewichtes könnte eine Erklärung für die auf der Oberfläche verunreinigten Einkristalle von **1** sein, die für die magnetischen Messungen benutzt wurden.

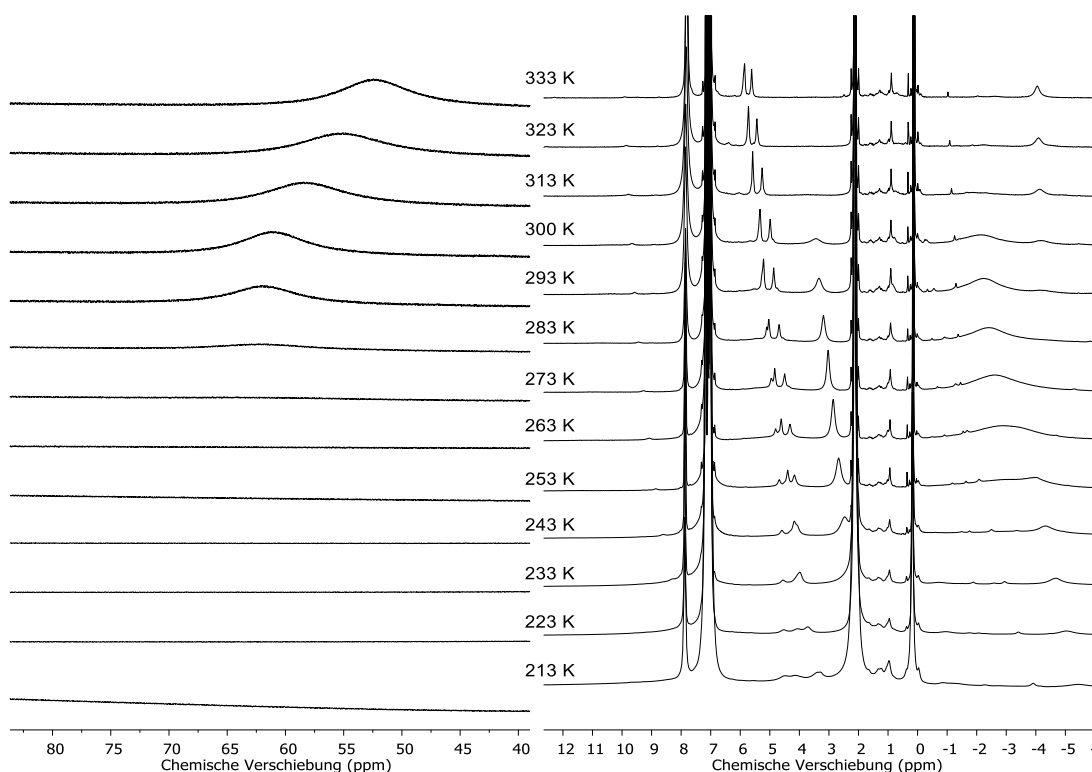


Abbildung 23: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **1** in Toluol-d₈.

Bei sinkender Temperatur wird hingegen eine Verschiebung der Resonanzsignale, die den Phenylprotonen von **1** zugeordnet werden können (5.2, 4.8 und 3.3 ppm), zu niedrigeren chemischen Verschiebungen, einhergehend mit einer Verbreiterung, beobachtet. Das Gleiche ist für das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von -2.3 ppm, das den Protonen der Trimethylsilyl(TMS)-Gruppe von **1** zugeordnet werden kann, beobachtbar. Eine Dekoaleszenz konnte bis zu einer Temperatur von 213 K nicht beobachtet werden.

Zusätzlich wurden von der Arbeitsgruppe um FRENKING in einer weiteren Kooperation quantenchemische Rechnungen zu **1** durchgeführt. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.3 selbst durchgeführten quantenchemischen Berechnungen wurden diese ebenfalls mit dem BP86-Funktional, aber unter Verwendung eines anderen Basissatzes, dem def2-TZVPP-Basissatz, durchgeführt.^[115–118] Die folgenden Ergebnisse der quantenchemischen

Berechnungen inklusive Abbildung 24 stammen von der Arbeitsgruppe FRENKING. Die Partialladungen in **1** betragen für C1 = $-1.47e$ und für Fe1 = $0.38e$. Dieser Befund einer stark polaren Bindung befindet sich in Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten großen Atomabstand $d(\text{C1-Fe1}) = 218.1 \text{ pm}$. Für eine genauere Betrachtung der Bindungsverhältnisse wurde eine Energy Decomposition Analysis (EDA)-natural orbitals for chemical valence (NOCV) durchgeführt.^[119] Durch die Analyse konnte für die Wechselwirkung zwischen C1 und Fe1 eine Energie von $\Delta E_{\text{int}} = -92.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Diese setzt sich aus drei partiellen Energitermen zusammen. Den größten Beitrag leistet hierbei die elektrostatische Anziehungskraft ΔE_{elstat} mit einem Anteil von 44.9%. Der kovalente Bindungsanteil ΔE_{orb} trägt mit 33.4%, und die Dispersionskräfte ΔE_{disp} mit 21.7% bei. Eine derartige Verteilung der Energieanteile ist für CDP-Komplexe üblich. So wurde eine ähnliche Verteilung auch schon beim $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-UCl}_4$ -Komplex beobachtet (ΔE_{elstat} 50.1%, ΔE_{orb} 35.0%, ΔE_{disp} 14.9%).^[45] ΔE_{orb} kann noch genauer betrachtet und die einzelnen Anteile bestimmten Wechselwirkungen zugeordnet werden. In Abbildung 24 sind die beiden Hauptanteile der Wechselwirkungen von ΔE_{orb} gezeigt. Bei ΔE_{orb1} handelt es sich um eine σ -Donor- Wechselwirkungen zwischen dem HOMO-1 des CDP^{Ph} und dem niedrigsten nicht besetzten Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)) des $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ -Fragments. ΔE_{orb2} gibt den Anteil der π -Donation des CDP^{Ph} in Richtung des $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ -Liganden an. Weitere Bestandteile von ΔE_{orb} sind diffusere Wechselwirkungen, die aber selbst mittels EDA-NOCV-Analyse nicht zweifelsfrei voneinander separiert werden können. Dennoch gibt die Analyse Aufschluss über die in **1** vorherrschenden Bindungsverhältnisse. So konnte gezeigt werden, dass es

sich um eine Wechselwirkung mit zwei dativen Bindungen in σ - und π -Symmetrie zwischen dem CDP^{Ph} und dem Fe(II)HMDS handelt.

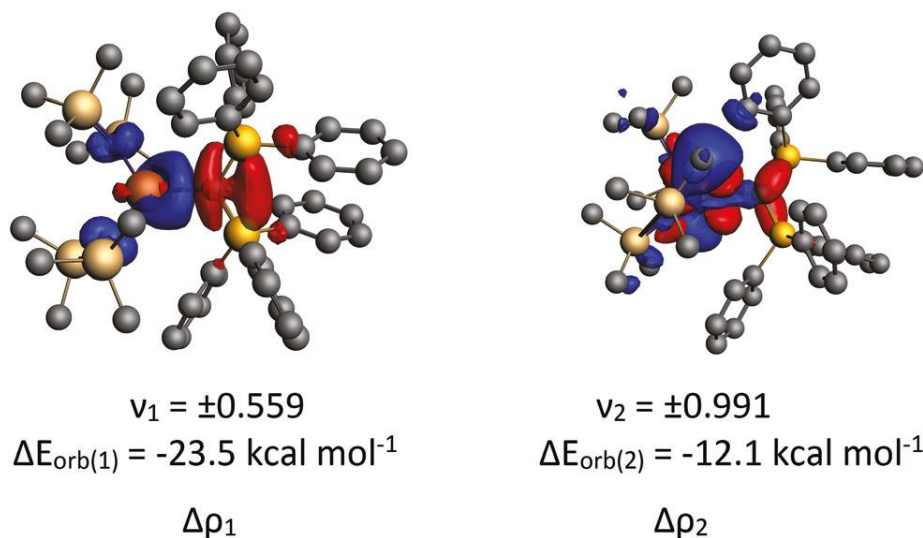


Abbildung 24: Elektronendichten $\Delta \rho_{1-2}$ in **1** unter Verwendung der Quintett (Fe(II)HMDS) und Singulett (CDP^{Ph}) Interaktionsfragmente, Interaktionsenergien ΔE_{orb} ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Eigenwerten v . Die Eigenwerte geben den Ladungsfluss wieder (Rot \rightarrow Blau).

Neben dem CDP^{Ph} konnte auch ein Komplex aus $[\text{Fe(HMDS)}_2]$ und dem in Abbildung 25 gezeigten cyclischen Carbodiphosphan 1,1,3,3-tetraphenyl-1 λ^4 ,3 λ^4 -diphosphan (CDP^{cycl}) dargestellt werden. Das verwendete CDP^{cycl} wurde erstmals von SCHMIDBAUR im Jahr 1981 synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[35,120]

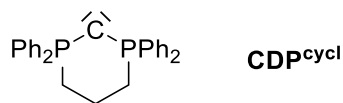


Abbildung 25: LEWIS-Darstellung des CDP^{cycl} .

Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu denen der Darstellung von **1** gewählt. Ausschließlich die zur Einkristallröntgendiffraktometrie geeigneten Einkristalle wurden durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan und anschließender Lagerung bei einer Temperatur von -38°C erhalten. Der $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-Fe(HMDS)}_2]$ -Komplex (**2**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem der

Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K betragen $a = 10.578(3)$ Å, $b = 11.334(3)$ Å, $c = 20.835(5)$ Å, $\alpha = 88.01(2)^\circ$, $\beta = 79.00(2)^\circ$ und $\gamma = 64.45(2)^\circ$. Eine reduzierte Form der Molekülstruktur von **2** ist in Abbildung 26 gezeigt. Wie auch in **1** sind in **2** sowohl das C1- als auch das Fe1-Atom trigonal planar koordiniert (Winkelsumme: $\Sigma\text{Fe1 } 360.0^\circ$, $\Sigma\text{C1 } 360.0^\circ$). Auch in **2** ist eine Verdrillung der Liganden entlang der C1–Fe1-Achse zu erkennen. So betragen die in Abbildung 26 (rechts) gezeigten N1/2–Fe1–C1–P1/2 Torsionswinkel 53.95° und 50.36° . Wie schon am Beispiel von **1** gezeigt, war sowohl die Verdrillung als auch die trigonal planare Koordination zu erwarten.

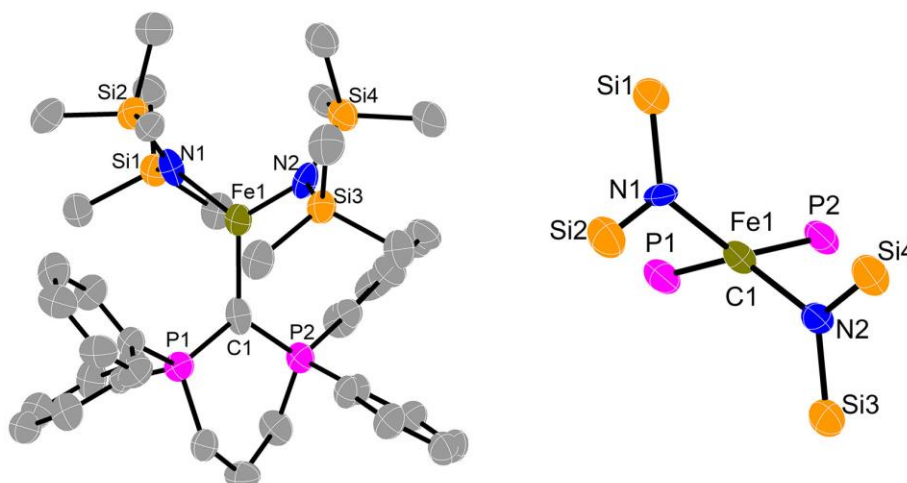


Abbildung 26: Molekülstruktur von **2** (links) und reduzierte Darstellung von **2** entlang der C1–Fe1-Achse (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 171(1), C1–P2 172(1), C1–Fe1 211(1), Fe1–N1 196(1), Fe1–N2 196(1), P1–C1–P2 108.2(7), P1–C1–Fe1 126.2(7), P2–C1–Fe1 125.6(7), N2–Fe1–N1 118.9(1), N2–Fe1–C1 120.8(4), N1–Fe1–C1 120.3(4).

Im freien CDP^{cycl} beträgt der P–C–P-Winkel $116.7(7)^\circ$. Durch die Koordination verkleinert sich der P–C–P-Winkel auf $108.2(7)^\circ$. Dieses kann auf den sterischen Anspruch der verbleibenden Phenylgruppen und der TMS-Gruppen zurückgeführt werden. Der P1–C1-Abstand vergrößert sich von

164.5(12) pm auf 171(1) pm, der P2–C1-Abstand von 165.3(14) pm auf 172(1) pm. Diese Aufweitung fällt mit ca. 7 pm etwas kleiner aus als in Verbindung **1** im Vergleich zu freien CDP^{Ph}. Durch die Einbindung der P–C–P-Einheit in den sechsgliedrigen Ring ist diese Aufweitung gehemmt. Der Abstand C1–Fe1 ist mit 211(1) pm ca. 3 pm kürzer als in **1**. Bei **2** handelt es sich, wie bei Verbindung **1**, um eine sehr empfindliche Verbindung, die weitere Analytik, abgesehen von ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, bei der nur ein breites Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 24.2 ppm zu detektieren war, bisher nicht ermöglichte.

3.1.2. Umsetzungen mit Gruppe 1 Hexamethyldisilazanid-Komplexen

Aufbauend auf den Umsetzungen mit [Fe(HMDS)₂] sollten weitere Umsetzungen mit 3d-Metall-HMDS-Komplexen durchgeführt werden. Hierzu wurde die Reaktion mit [Co(HMDS)₂] und CDP^{Ph} durchgeführt. Aufgrund der Empfindlichkeit der Edukte konnten aus dieser Reaktion keine neuen Verbindungen gewonnen werden. Es konnte nach 24 Stunden in Lösung eine Zersetzung in dem Reaktionsgemisch beobachtet werden. Die Umsetzung von CDP^{Ph} mit [Mn(HMDS)₂] und die anschließende Überschichtung mit *n*-Pentan führten zur Bildung von Einkristallen. Die Einkristalle wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht und es konnte die in Abbildung 27 gezeigte Verbindung erhalten werden.

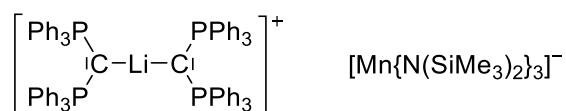
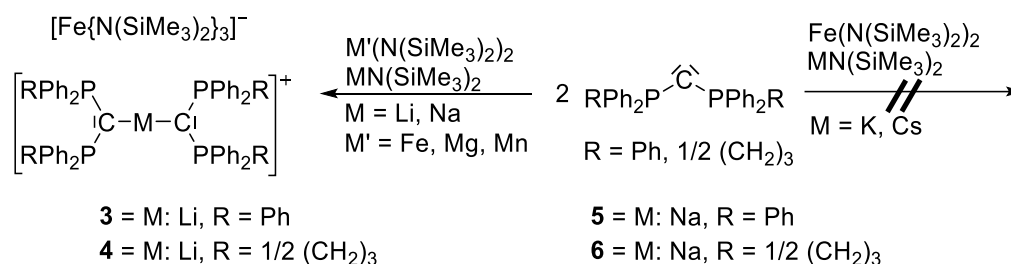


Abbildung 27: LEWIS-Darstellung des Produktes der Umsetzung von CDP^{Ph} mit [Mn(HMDS)₂].

Das in der Verbindung enthaltene Lithium-Kation stammt vermutlich aus der Synthese des $[\text{Mn}(\text{HMDS})_2]$, das aus Manganchlorid und $[\text{Li}(\text{HMDS})]$ dargestellt. Durch Zufall wurde so die erste Verbindung eines CDPs mit einem Alkalimetall-Kation dargestellt. Dieses Drei-Komponenten-System sollte im weiteren Verlauf ausführlich untersucht werden. Hierzu wurden CDP^{Ph} oder CDP^{cycl} mit jeweils einem halben Äquivalent Metall(I)HMDS und Metall(II)(HMDS)₂ umgesetzt. In Schema 6 sind die durchgeführten Umsetzungen aufgeführt.



Schema 6: Durchgeführte Umsetzungen im Drei-Komponenten-System von CDP, M(I)HMDS und M(II)(HMDS).

Durch diese Umsetzungen gelang es die ersten Gruppe-1-Komplexe mit CDPs von Lithium und Natrium darzustellen. Jegliche Versuche, Komplexe jenseits der dritten Periode darzustellen, schlugen fehl. In Tabelle 3 sind die dargestellten Verbindungen aufgeschlüsselt, die mit Hilfe von Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht worden sind. Da sich diese aber strukturell nur durch das Anion und evtl. vorhandene kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle unterscheiden, erfolgt eine genauere Betrachtung nur an den Komplexen mit dem Tris(bis(trimethylsilyl)-amido)ferrat(II)-Anion ($[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$). Aus verschiedenen Gründen wurden die anderen Verbindungen nicht weiter untersucht. So wiesen die Verbindungen mit dem Tris(bis(trimethylsilyl)amido)manganat(II)-Anion ($[\text{Mn}(\text{HMDS})_3]^-$) eine noch höhere Empfindlichkeit auf. Die Verwendung eines paramagnetischen Zentralatoms erschwert zusätzlich die Untersuchung mittels NMR-

Spektroskopie. Versuche, ein Tris(bis-(trimethylsilyl)amido)magnesi(II)-Anion ($[\text{Mg}(\text{HMDS})_3]^-$) zu verwenden, das keinen Paramagnetismus aufweist, schlugen fehl.

Tabelle 3: Durch Einkristallröntgendiffraktometrie untersuchte CDP-Gruppe 1 Komplexe mit Tris(bis(trimethylsilyl)amido)Metallat-Anionen.

CDP ^{Ph} -Li	CDP ^{Ph} -Na	CDP ^{cycl} -Li	CDP ^{cycl} -Na
Fe, Mg, Mn	Fe	Fe	Fe

Dies ist auf eine vermeintlich geringere Bildungsenthalpie des Tris(bis(trimethylsilyl)amido)magnesi(II)-Anions im Vergleich zum Tris(bis(trimethylsilyl)amido)ferrat(II)-Anion zurückzuführen.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten CDP^{Ph} mit jeweils einem Äquivalent $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ und $[\text{Li}(\text{HMDS})]$ erhält man ein von zwei CDP^{Ph}-Liganden stabilisiertes Li⁺-Kation und das Tris(bis(trimethylsilyl)amido)ferrat(II)-Anion. Die Struktur der Verbindung $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Li-CDP}^{\text{Ph}}][\text{Fe}(\text{HMDS})_3]$ (**3**) im Festkörper ist in Abbildung 28 dargestellt. **3** kristallisiert mit zwei fehlgeordneten Molekülen Toluol und einem Molekül *n*-Pentan in der Elementarzelle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100 \text{ K}$ betragen $a = 10.313(1) \text{ \AA}$, $b = 11.992(1) \text{ \AA}$, $c = 16.682(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.53(1)^\circ$, $\beta = 100.43(1)^\circ$ und $\gamma = 104.53(1)^\circ$.

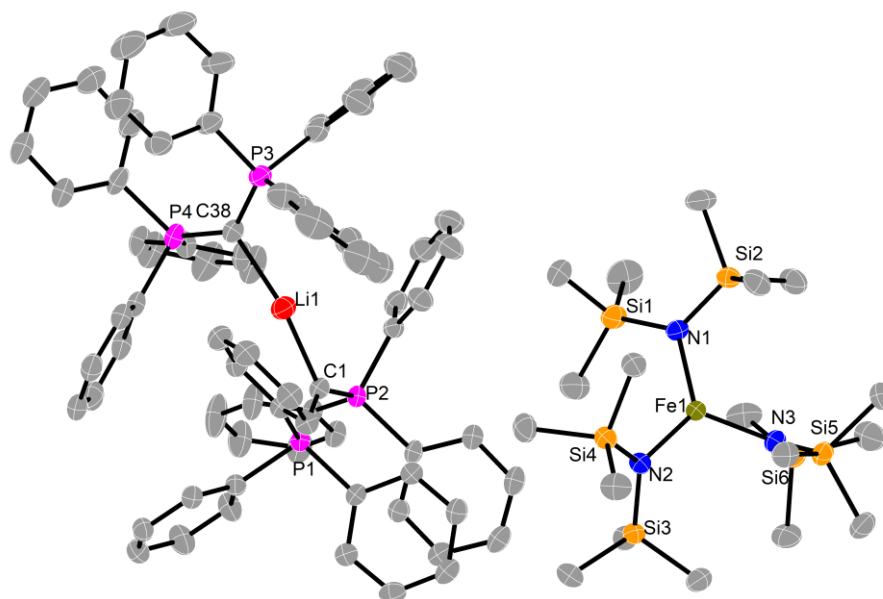


Abbildung 28: Molekülstruktur von **3**. Die Abbildung zeigt das von zwei CDP^{Ph} -Molekülen komplexierte Li-Kation (links) und das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zwischen dem $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Li-CDP}^{\text{Ph}}]$ -Kation und dem Tris(bis(trimethylsilyl)amido)ferrat(II)-Anion sind keine bindenden Wechselwirkungen vorhanden. Die Parameter des Tris(bis(trimethylsilyl)amido)ferrat(II)-Anions stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[121] In Abbildung 29 ist zur besseren Übersicht lediglich das Kation von **3** gezeigt. Hier lässt sich erkennen, dass es abgesehen von den zentralen Kohlenstoffatomen (C1, C38) noch eine Vielzahl an Kontakten innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-(VdW)Radien zwischen Lithium und Kohlenstoff ($\sum_{\text{vdw}}(\text{C-Li}) = 357 \text{ pm}$) und Wasserstoff und Lithium ($\sum_{\text{vdw}}(\text{H-Li}) = 291 \text{ pm}$) gibt.^[122]

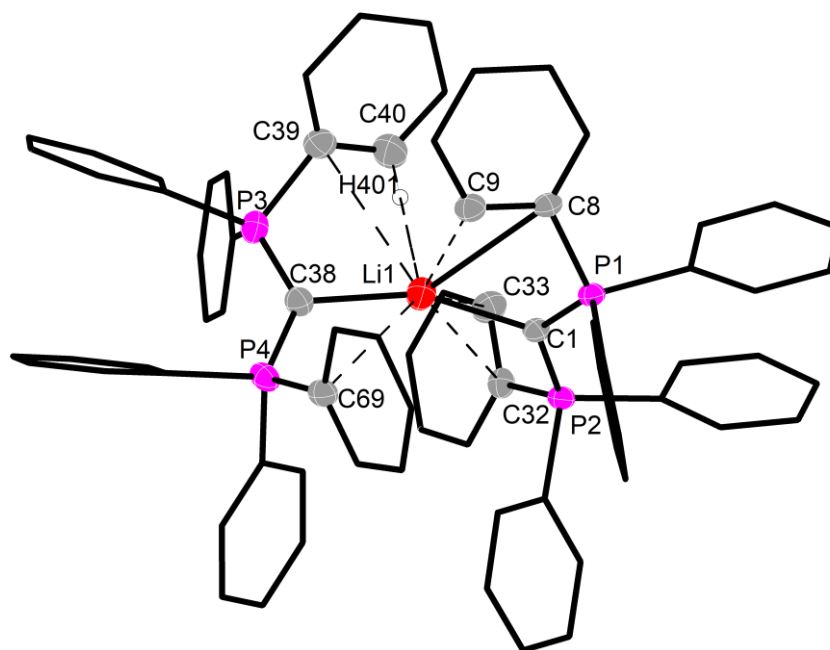


Abbildung 29: Molekülstruktur des Kations von **3**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome (abgesehen von H-Atomen mit Wechselwirkungen zum Li-Atom) sowie das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kohlenstoffatome außerhalb der Summe der VdW-Radien zum Li1 sind als Sticks dargestellt. Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–Li1 208.2(6), C38–Li1 211.3(6), C1–P1 167.4(3), C1–P2 167.3(3), C38–P3 166.2(3), C38–P4 166.3(3), C1–Li1–C38 158.8(3), P1–C1–P2 127.01(17), P3–C38–P4 313.71(19). Ausgewählte intramolekulare Kontakte [pm]: C8...Li1 317.5, C9...Li1 276.7(7), C32...Li1 340.5, C33...Li1 335.5, C39...Li1 316.2, C40...Li1 281.3, C69...Li1 348.4, H401...Li1 245.0.

In $[\mathbf{3}]^+$ weisen die beiden zentralen Kohlenstoffatome eine leichte Verzerrung ihrer Koordinationsumgebung mit leichter Pyramidalisierung auf (Winkelsumme: $\sum \text{C1 } 358.8^\circ$, $\sum \text{C38 } 358.2^\circ$).

Auffällig an $[\mathbf{3}]^+$ ist, dass das Li1 nicht linear koordiniert ist, sondern der C1–Li1–C38-Winkel $158.8(3)^\circ$ beträgt. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Abstand zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen (C1, C38) und Li1 mit 208.2(6) pm und 211.3(6) pm einmal (unter Einbeziehung des Fehlers) innerhalb und einmal außerhalb der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($\sum_{\text{kov}}(\text{C–Li}) = 208 \text{ pm}$) liegt.^[123] Wird dieser Abstand mit einem ähnlichen NHC-Komplex verglichen, der in Abbildung 30 dargestellt ist, so

wird deutlich, dass dieser mit 215.4 pm und 215.0 pm sogar einen größeren Li–C-Abstand aufweist als in **[3]**⁺.^[124]

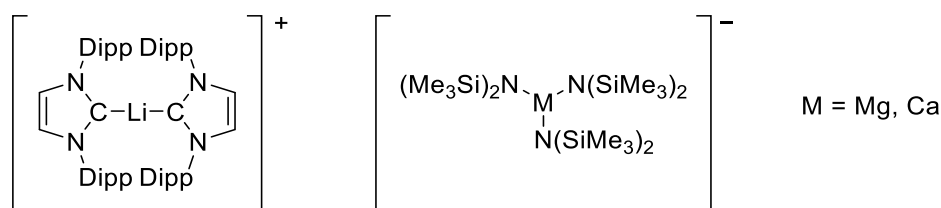


Abbildung 30: Literaturbekannter NHC–Li–NHC Komplex mit einem [Mn(HMDS)₃][–]-Anion.^[124]

Neben dem niedrigen sterischen Anspruch des CDP^{Ph} im Vergleich zu den NHCs, könnte ein möglicher Grund dafür die geringere Anzahl an Kontakten innerhalb der VdW-Radien im Vergleich zu den NHCs (3x C, 3x H, 4x N) sein. So liegen in **3** acht Abstände (vgl. Abbildung 29) von phenylischen Atomen und Li1 innerhalb der Summe der VdW-Radien. Weitere Anhaltspunkte für eine vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung zwischen den CDP^{Ph}-Einheiten und dem Li-Atom geben die P1/2–C1- und P3/4–C38-Abstände. Im Vergleich zum freien CDP^{Ph} sind diese in **3** nur um ca. 4 pm größer. Wie in dem Vergleich zwischen [HCDP^{Ph}]⁺ und CDP^{Ph} liegt die Vergrößerung für eine einfache dative Bindung in einem Bereich von ca. 7 pm.

Um die vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den CDP^{Ph}-Molekülen und dem Li-Atom von **3** in Lösung besser verstehen zu können, wurden NMR-Studien durchgeführt. Für die NMR-Studien wurden temperaturabhängige ⁷Li{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen. Durch den paramagnetischen Charakter des [Fe(HMDS)₃][–]-Anions und ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen **3** und den Edukten konnten keine aussagekräftigen Daten aus ¹H- oder ¹³C{¹H}-NMR-Spektren gewonnen werden. In Abbildung 31 sind ⁷Li{¹H}-NMR-Spektren von **3** bei verschiedenen Temperaturen in einem Bereich von 213–300 K dargestellt.

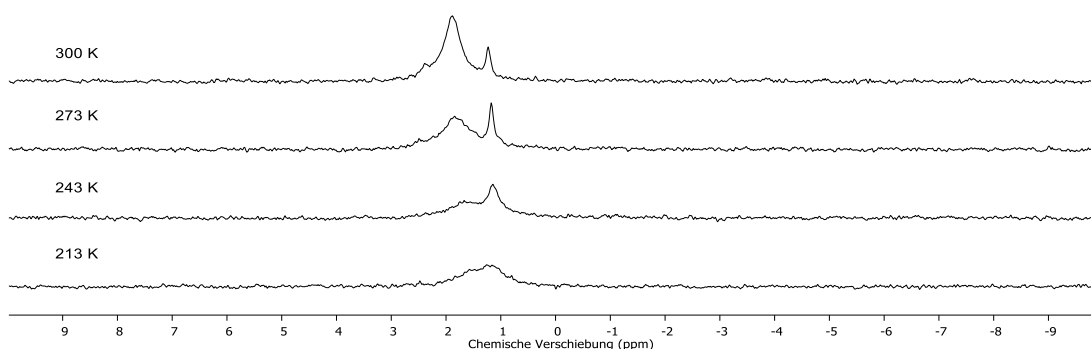


Abbildung 31: ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Bei abnehmender Temperatur ist eine Verschiebung des Resonanzsignals bei einer chemischen Verschiebung von ca. 2 ppm, in Richtung des Hochfeldes einhergehend mit einer Signalverbreiterung zu erkennen. Das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1 ppm, das Li(HMDS) zugeordnet werden kann, weist hingegen nur eine Signalverbreiterung auf. Ein ähnliches Verhalten lässt sich in den ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die bei variablen Temperaturen aufgenommen wurden (vgl. Abbildung 32), beobachten. Hier ist geringere Verschiebung der Resonanzsignale aufeinander zu erkennbar. Auffällig ist hingegen, dass bei abnehmender Temperatur eine Verbreiterung des Resonanzsignales bei einer chemischen Verschiebung um 11 ppm erfolgt ($[\mathbf{3}]^+$) und das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3–4 ppm (CDP^{Ph}) eine Zunahme der Intensität sowie eine Schmälerung erfährt.

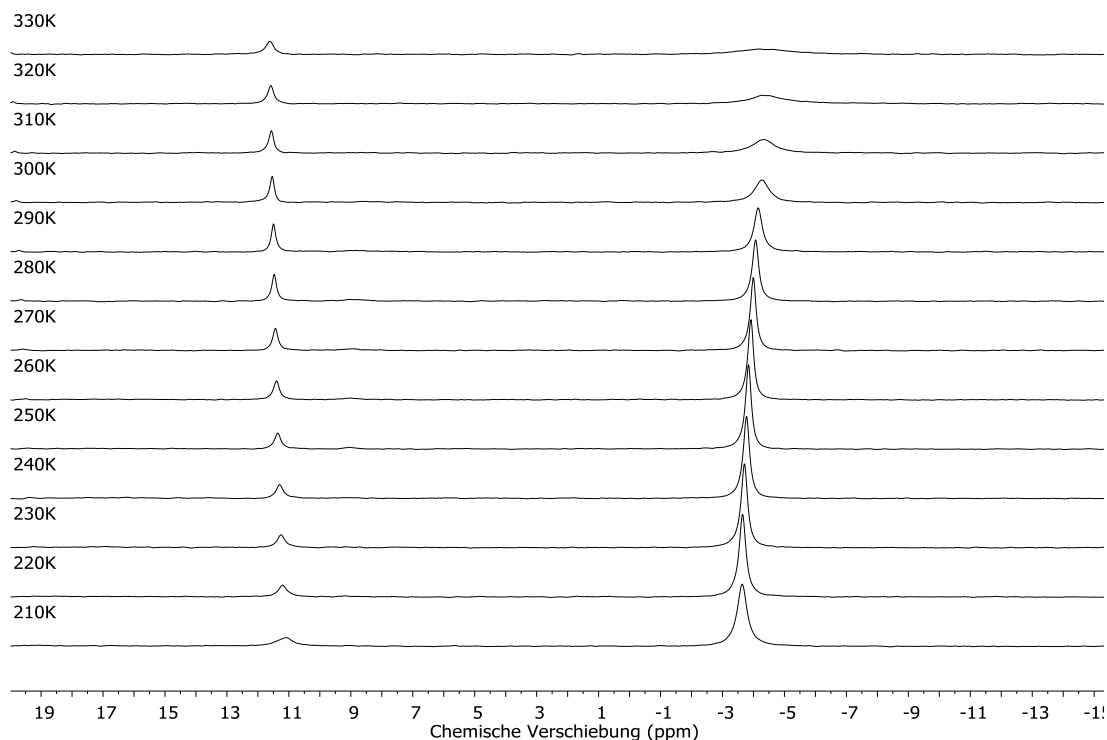


Abbildung 32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** in Toluol-d_8 bei variabler Temperatur.

Dieses Phänomen würde in einem Zweikomponentensystem für eine endergone Bildung von **3** sprechen. Da allerdings über das Anion in **3** mittels NMR-Spektroskopie aufgrund des paramagnetischen Charakters sowie des sehr wahrscheinlichen chemischen Austausches keine Aussagen getroffen werden können, konnte dieses Verhalten nicht weiter experimentell untersucht werden.

Zur besseren Interpretation der Bindungsverhältnisse zwischen dem C_0 und dem Li-Kation wurde die Reaktion analog zu **3** mit CDP^{cycl} (Details zu CDP^{cycl} vgl. Kap. 3.4.2) durchgeführt. Hierbei sind die Rotationsfreiheitsgrade soweit eingeschränkt, dass sich die Phenylgruppen nur noch bedingt in Richtung des Li-Kations ausrichten können. Die Reaktion führte zu dem in Abbildung 33 dargestellten analogen Produkt $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-Li-CDP}^{\text{cycl}}][\text{Fe}(\text{HMDS})_3]\cdot n\text{-Pentan}$ (**4**), das auf die gleiche Weise analytisch untersucht wurde wie **3**. **4** kristallisiert mit einem fehlgeordneten Molekül n -Pentan pro Formeleinheit, das mittels

„Squeeze“ entfernt wurde, im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbcn$ mit $Z = 4$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K betragen $a = 17.3025(16)$ Å, $b = 17.6660(15)$ Å, $c = 28.179(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

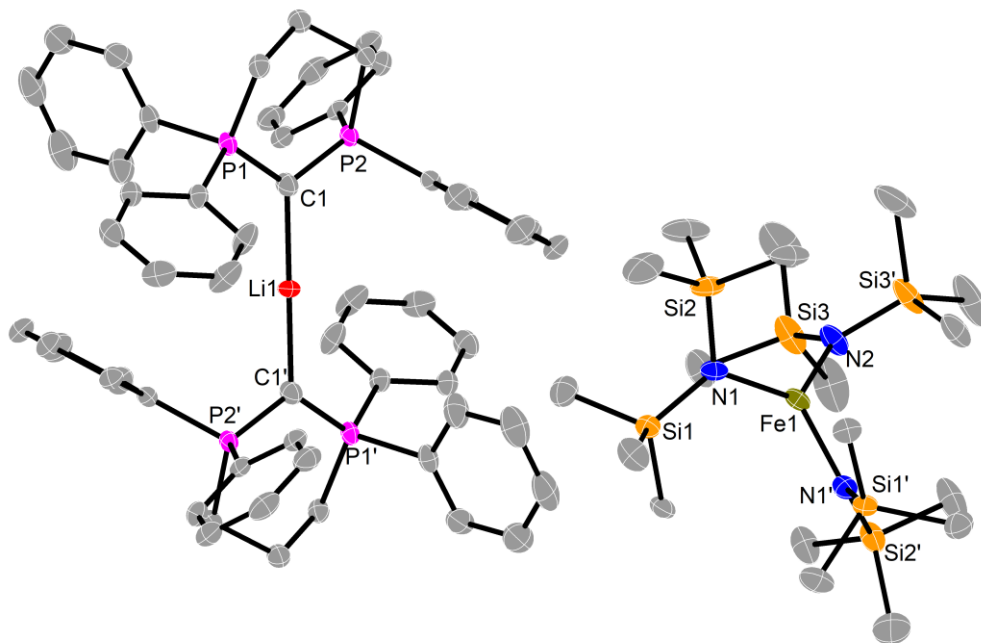


Abbildung 33: Molekülstruktur von **4**. Die Abbildung zeigt das von zwei CDP^{cycl} -Molekülen komplexierte Li-Kation (links) und das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie in **3** sind auch in **4** keine bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Komplex-kation und -anion vorhanden, somit wird auch in **4** ausschließlich das Kation $[\mathbf{4}]^+$ betrachtet. In Abbildung 34 sind die vorhandenen Kontakte innerhalb der VdW-Radien in $[\mathbf{4}]^+$ hervorgehoben. Auffällig ist vor allem, dass der $\text{C1-Li1-C1}'$ -Winkel exakt 180° beträgt, was auf eine Symmetriegenerierung des zweiten CDP^{cycl} -Moleküls zurückzuführen ist. Hierbei liegt das Li1-Atom auf dem Inversionszentrum. Ebenso wie in $[\mathbf{3}]^+$ weist das zentrale Kohlenstoffatom C1 eine leichte Verzerrung ihrer Koordinationsumgebung in Form einer Pyramidalisierung auf

(Winkelsumme: $\Sigma(\text{C1}) = 354.6^\circ$). Im Gegensatz zu **3** liegen die Li1–C1-Abstände mit 203.3(2) pm deutlich innerhalb der Summe der Kovalenzradien einer Einfachbindung ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C–Li}) = 208 \text{ pm}$).^[123]

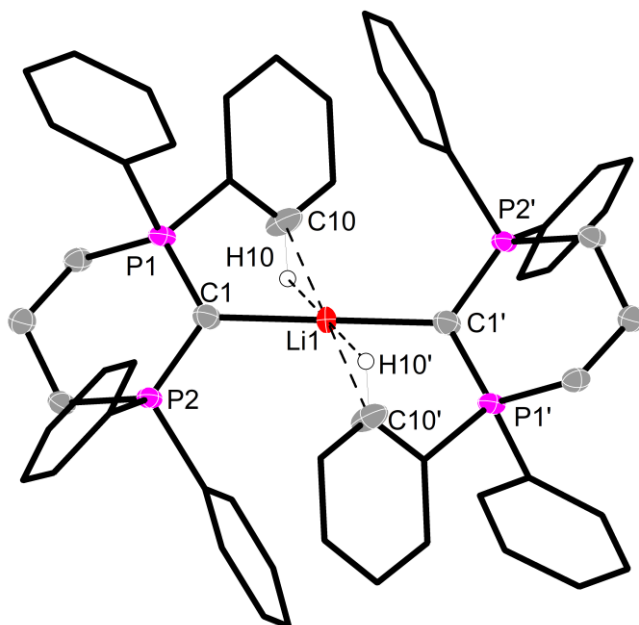


Abbildung 34: Molekülstruktur **4**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome (abgesehen von H-Atomen mit Wechselwirkungen zum Li-Atom) sowie das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kohlenstoffatome außerhalb der Summe der VdW-Radien zum Li1 sind als Sticks dargestellt. Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel $^\circ$: C1–Li1 203.3(2), P1–C1 167.3(2), P2–C1 167.3(2), C1–Li1–C1' 180, P1–C1–P2 116.36(12), P1–C1–Li1 121.41(11), P2–C1–Li1 121.83(11). Ausgewählte intramolekulare Kontakte [pm]: C10...Li1 331.8, H10...Li1 288.6.

Während beim CDP^{Ph} eine Rotation um die C1–P1/2-Achse möglich ist, ist diese Möglichkeit beim CDP^{cycl} durch das Einbinden der zentralen P–C–P-Einheit in einen sechsgliedrigen Ring nicht gegeben. Dementsprechend sind die Rotationsfreiheitsgrade im Vergleich zum CDP^{Ph} deutlich erniedrigt. Deswegen können sich die Phenylringe im Vergleich zu **3** in **4** nicht so effektiv in Richtung des Li1 ausrichten. Dadurch kann in **4** jeweils nur ein Phenylring pro CDP-Ligand am Li-Atom eine Position einnehmen, die eine Wechselwirkung erlaubt, was auch durch die Anzahl der Atome deutlich wird, die sich innerhalb der Summe der VdW-Radien von Li1 befinden. In **4** sind insgesamt vier, in **3** acht Kontakte innerhalb der VdW-Radien zu

erkennen. Die Verkürzung des Li1–C1-Abstands um ca. 5 pm spricht für eine stärkere Donation des zentralen Kohlenstoffatoms. Der P1/2–C1-Abstand ist mit 167.3(2) pm um 2–3 pm länger als im freien CDP^{cycl} (164.5(12) bzw. 165.3(14) pm).^[120] Wie schon beim CDP^{Ph} lässt sich in der Literatur eine größere Aufweitung des P1/2–C1-Abstands erkennen. So beträgt der P1/2–C1-Abstand bei dem Addukt $\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--GaCl}_3$ 171.5(1) bzw. 171.3(3) pm.^[125] Auch für **4** wurden NMR-Studien durchgeführt. Im Unterschied zu **3** sind im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei RT in Toluol- d_8 von **4** keine Resonanzsignale für freies Li(HMDS) zuerkennen (vgl. Abbildung 35). Es ist lediglich ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 3.3 ppm zu erkennen, das auf ein komplexiertes Li-Kation wie in **3** hindeutet.

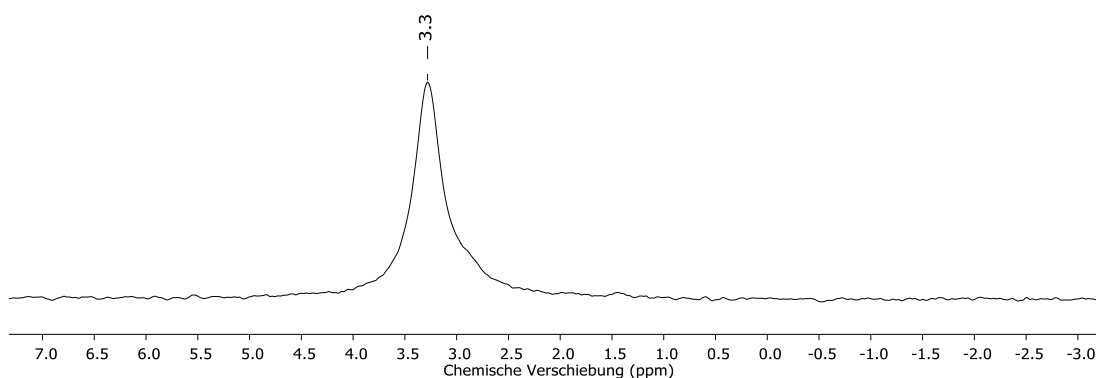


Abbildung 35: $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** in Toluol- d_8 bei 298 K.

Dennoch ist das Resonanzsignal mit einer Halbwertsbreite von 36 Hz leicht verbreitert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** in Toluol- d_8 bei RT waren hingegen wie für **3** zwei Resonanzsignale detektierbar, deren Bereich der chemischen Verschiebung auf ein komplexierendes CDP^{cycl} sowie freies CDP^{cycl} hindeutet. Daraufhin wurden auch für **4** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in einem Temperaturbereich von 200–300 K aufgenommen (vgl. Abbildung 36). Das in den Spektren beobachtete Verhalten der Verbindung **4** weist Ähnlichkeiten zu den von Verbindung **3** auf. Bei abnehmender Temperatur lässt sich eine Verkleinerung der Halbwertsbreite sowie Intensitätszunahme

für das Signal erkennen, das bei einer chemischen Verschiebung von ca. -10 ppm detektiert werden kann (freies CDP^{cycl}). Das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 10 ppm zeigt eine deutliche Intensitätsabnahme und eine Verbreiterung, außerdem ist eine ganz leichte Verschiebung in Richtung des Hochfeldes zu erkennen. Leider waren auch bei **4** die Aufnahmen von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^1H -NMR-Spektren aufgrund des paramagnetischen Charakters und des komplexen Gleichgewichtes nicht aussagekräftig, so dass auch hier nur die Edukte detektiert werden konnten.

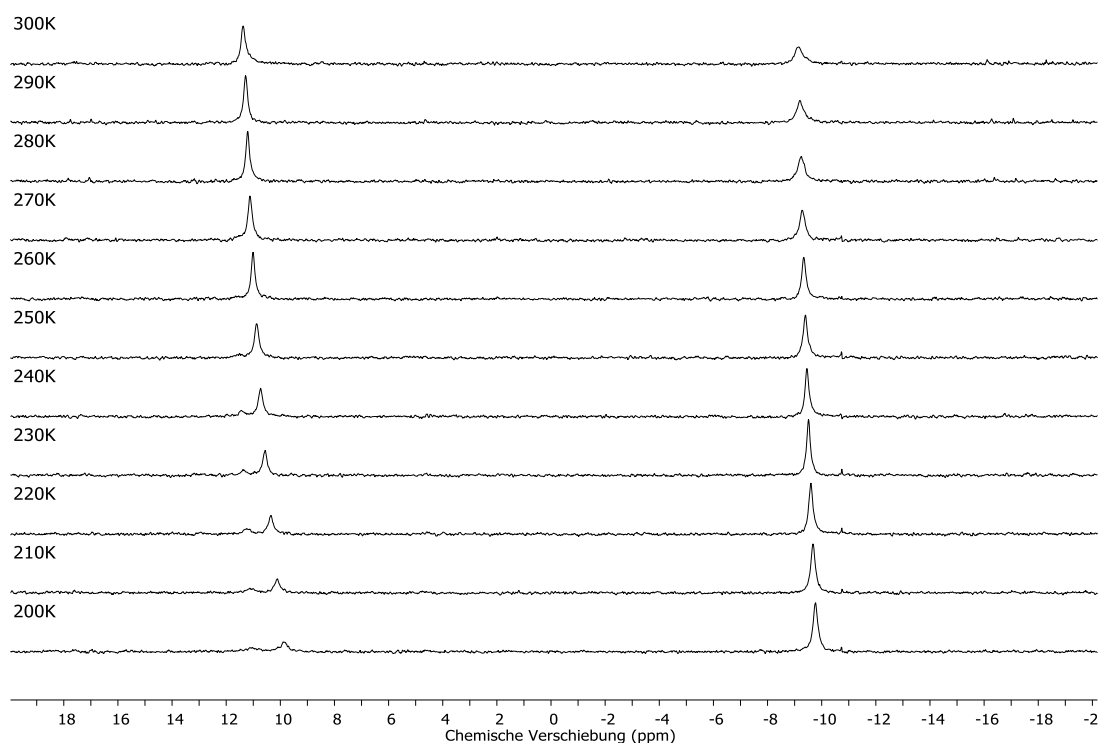


Abbildung 36: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Wird diese Reaktionen nun mit $\text{Na}(\text{HMDS})$ anstelle von $\text{Li}(\text{HMDS})$ durchgeführt, so werden die analogen Natriumkomplexe erhalten. In Abbildung 37 ist die Verbindung $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Na-CDP}^{\text{Ph}}][\text{Fe}(\text{HMDS})_3]$ (**5**) gezeigt. Wie auch für **3** und **4** sind keine bindenden Wechselwirkungen zwischen dem $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion und dem komplexiertem Alkalimetallkation im Festkörper erkennbar. Die Reaktionsbedingungen sind analog zu denen von **3**

und **4**. Für eine Kristallisation wird die Reaktionslösung mit *n*-Pentan überschichtet. **5** kristallisiert mit einem Molekül *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ und $Z = 4$. Die Gitterparameter bei $T = 100\text{ K}$ betragen $a = 22.829(1)\text{ \AA}$, $b = 22.735(1)\text{ \AA}$, $c = 19.107(1)\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 100.61(1)^\circ$.

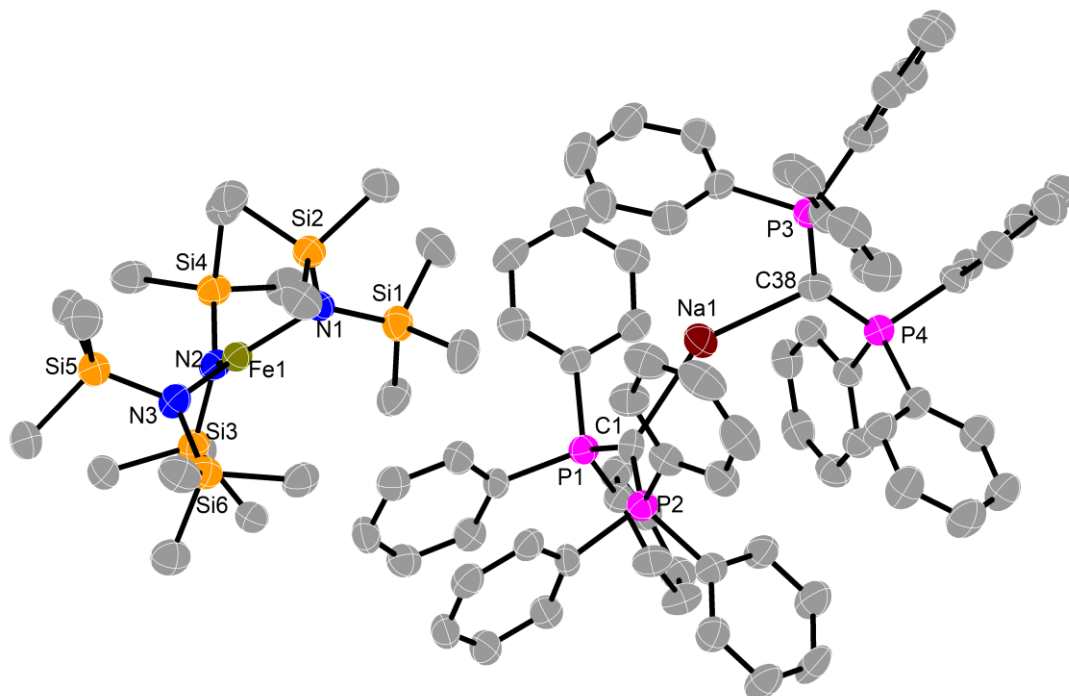


Abbildung 37: Molekülstruktur von **5**. Die Abbildung zeigt das von zwei CDP^{Ph} Molekülen komplexierte Na-Kation (rechts) und das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion (links). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auffällig in **5** ist der mit $148.3(2)^\circ$ deutlich von 180° abweichende C1-Na-C38 -Winkel. Bei genauerer Betrachtung des Komplextations fällt auch hier, ähnlich wie in **3**, eine Vielzahl an Kontakten zwischen dem restlichen Ligandengerüst (phenylischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen) des CDP^{Ph} und dem Na-Kation auf (vgl. Abbildung 38). Eine Pyramidalisierung ist bei **5** im Gegensatz zu **3** und **4** nicht zu erkennen (Winkelsummen: $\Sigma(\text{C1}) = 359.8^\circ$; $\Sigma(\text{C38}) = 360.1^\circ$). Noch deutlicher als in **3** liegen die

Atomabstände von Na1–C1/18 mit 243.4(5) pm und 245.5(5) pm außerhalb der Summe der Kovalenzradien ($\sum_{\text{kov}}(\text{C–Na}) = 230 \text{ pm}$), jedoch innerhalb der Summe der VdW-Radien ($\sum_{\text{vdw}}(\text{C–Na}) = 397 \text{ pm}$).^[122,123] Dieses lässt sich wieder auf die Vielzahl der weiteren Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien zwischen dem Na-Kation und den phenylischen Atomen (5x C-Atome, 4x H-Atome) und sogar den P-Atomen der P–C–P-Einheit zurückführen (vgl. Abbildung 38).

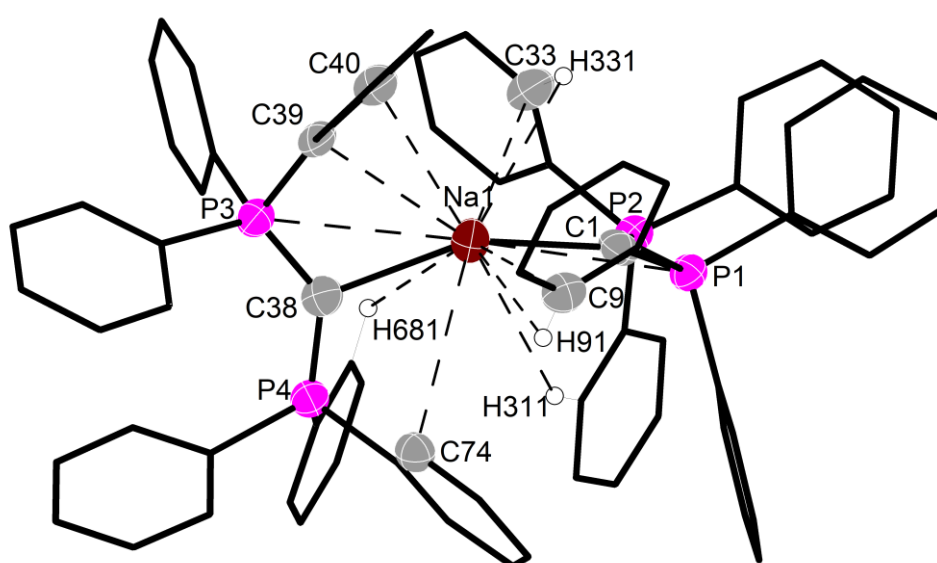


Abbildung 38: Molekülstruktur von 5. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome (abgesehen von H-Atomen mit Wechselwirkungen zum Li-Kation) sowie das $[\text{Fe}(\text{HMDs})_3]^-$ -Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kohlenstoffatome außerhalb der Summe der VdW-Radien zum Na1 sind als Sticks dargestellt. Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–Na1 243.4(5), C38–Na1 245.5(5), P1/2–C1 166.2(5), P3–C38 164.8(5), P4–C38 165.6(5), C1–Na1–C38 148.3(2), P1–C1–P2 130.2(3), P3–C38–P4 134.6(3), Na1–C1–P1 112.6(2), Na1–C1–P2 117.0(3), Na1–C38–P3 108.2(2), Na1–C38–P4 117.3(3) Ausgewählte intramolekulare Kontakte [pm]: C9...Na1 287.6(5), C33...Na1 344.4(7), C40...Na1 289.0(5), C74...Na1 373.9(5), H311...Na1 343.7, H331...Na1 332.3, H381...Na1 341.0.

Für die beiden dem Na1 zugewandten P-Atome (P1 und P3) ist diese Wechselwirkung auch noch im Vergleich des P–C–Na-Winkels zu erkennen. So ist der P1–C1–Na1-Winkel mit 112.6(2)° um 5° kleiner als der P2–C1–Na1-

Winkel. Ähnliches gilt für das andere CDP^{Ph} -Molekül, hierbei liegt die Differenz sogar bei etwa 9° . Im Vergleich zum freien CDP^{Ph} vergrößert sich der P-C₀-Abstand in **5** nur um ca. 3–4 pm, was auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen des CDP^{Ph} -Liganden und dem Alkalimetallkation hindeutet. Eine Möglichkeit, wieso der C₀-Na-Abstand so groß und die Vergrößerung der P-C₀-Abstände so gering ist, könnten die zahlreichen Wechselwirkungen zwischen den phenylischen C- und H-Atomen sein mit dem Na-Kation sein. Diese sättigen den Elektronenbedarf des Na-Kations so weit ab, dass dieses nur wenig Elektronendichte vom CDP doniert bekommt. Leider war es auch für **5** nicht möglich, Aussagen aufgrund der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zu treffen, da auch hier, wie für **3** und **4**, nur die Edukte zu erkennen sind. Lediglich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte bei RT ein sehr breites Resonanzsignal beobachtet werden (Halbwertsbreite: 622 Hz). Aufgrund dieses Befundes wurde auch **5** mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur untersucht (vgl. Abbildung 39).

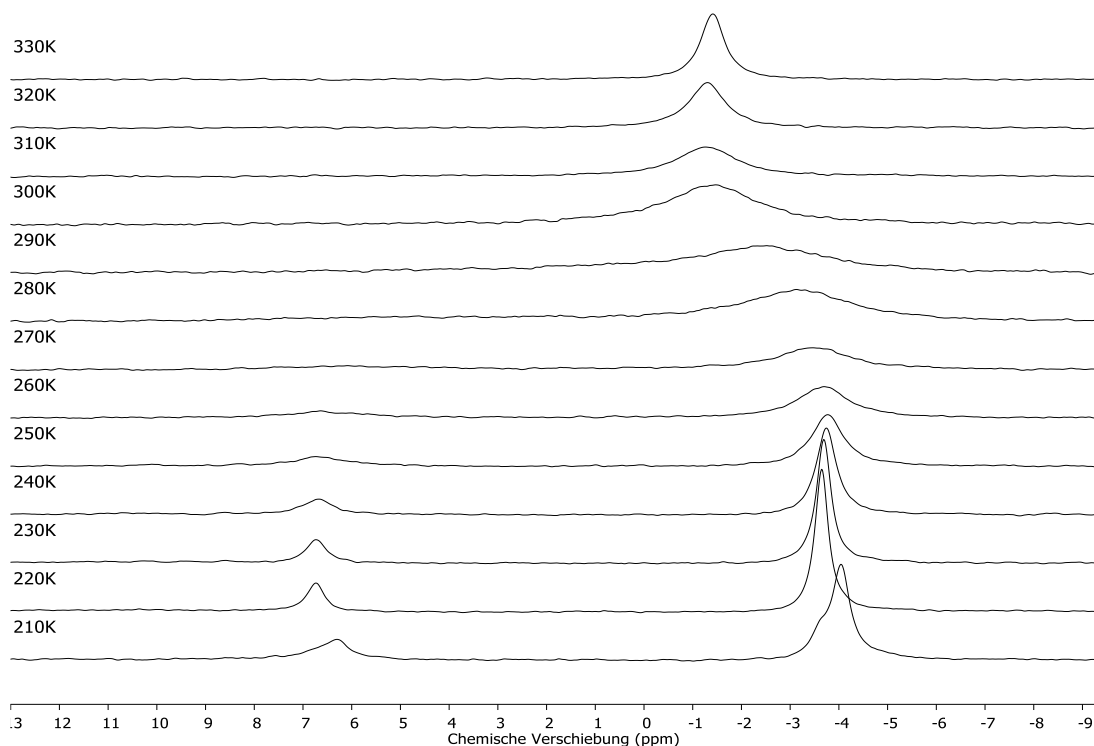


Abbildung 39: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Für **5** ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein intermolekularer Ligandenaustausch zu beobachten. So sind bei tiefen Temperaturen Resonanzsignale für das freie CDP^{Ph} (ca. -3 ppm) sowie für das Kation in **5** (ca. 6 ppm) detektierbar. Bei einer Temperaturerhöhung lässt sich ein schneller Ligandenaustausch mit einer Koaleszenztemperatur von ungefähr 290 K erkennen.

Auch für den Natriumkomplex wurde die Reaktion analog mit CDP^{cycl} durchgeführt und resultierte in der Verbindung $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-Na-CDP}^{\text{cycl}}][\text{Fe}(\text{HMDS})_3]\cdot\text{Toluol}$ (**6**), die mittels Einkristallröntgendiffraktometrie (vgl. Abbildung 40) untersucht werden konnte.

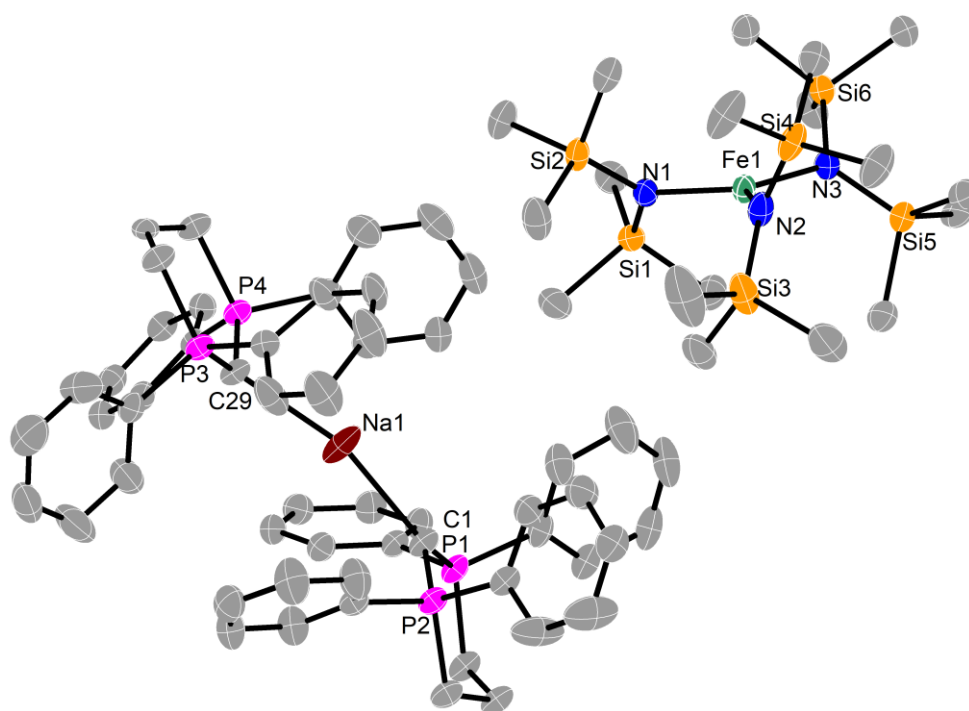


Abbildung 40: Molekülstruktur von **6**. Die Abbildung zeigt das von zwei CDP^{cycl} Molekülen komplexierte Na-Kation (links) und das [Fe(HMDS)₃]-Anion (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle und Fehlorderungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

6 kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro asymmetrischer Einheit. Hierbei sind zwei Phenylringe im Kation und eine TMS-Gruppe im Anion fehlgeordnet. Die Kristallisation erfolgt im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K sind hierbei $a = 13.2647(6)$ Å, $b = 16.1302(8)$ Å, $c = 19.8995(9)$ Å, $\alpha = 100.276(4)^\circ$, $\beta = 92.373(4)^\circ$ und $\gamma = 98.442(4)^\circ$. Wie auch schon bei **5** wird im Vergleich von **3** und **4** der C–Na–C-Winkel mit $162.10(8)^\circ$ deutlich stumpfer. Ebenso werden die Abstände zwischen den zentralen Kohlenstoffatomen und dem Na-Kation im Vergleich zu **5** um ca. 4 pm kleiner, liegen aber auch hier außerhalb der Summe der Kovalenzradien für Natrium und Kohlenstoff. Weiterhin ist eine Vielzahl an Kontakten innerhalb der Summe der VdW-Radien (4x C-Atome,

3x H-Atome) beobachtbar, die die langen Co–Na-Abstände erklären könnten (vgl. Abbildung 41).

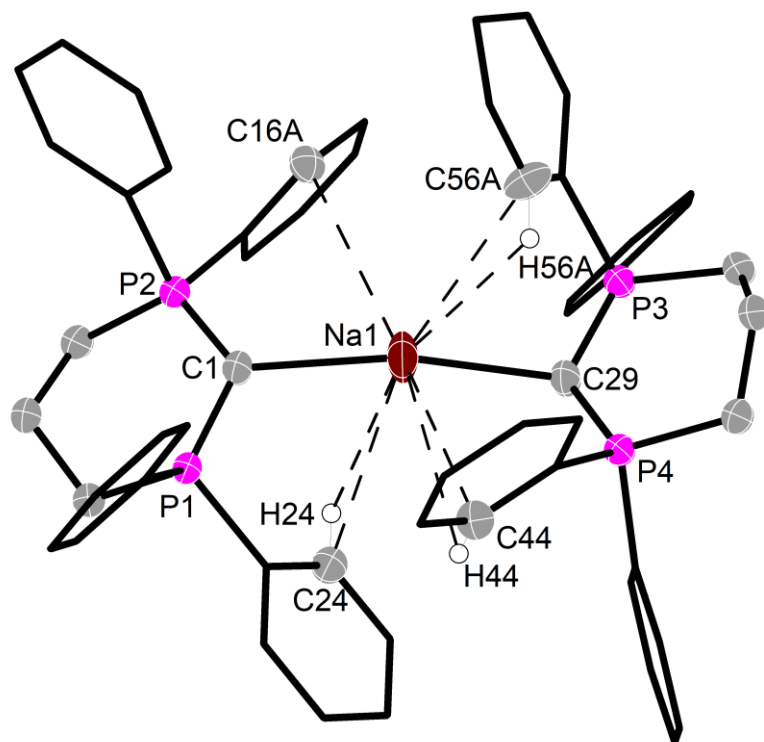


Abbildung 41: Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome (abgesehen von H-Atomen mit Wechselwirkungen zum Na-Kation) sowie das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kohlenstoffatome außerhalb der Summe der VdW-Radien zum Na1 sind als Sticks dargestellt. Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–Na1 239.36(18); C29–Na1 241.18(18); P1–C1 166.65(18); P2–C1 166.77(18); P3–C29 166.00(18); P4–C29 166.15(17); C1–Na1–C29 162.10(8); P1–C1–P2 116.93(10); P3–C29–P4 118.32(10). Ausgewählte intramolekulare Kontakte [pm]: C16A...Na1 369.4; C24...Na1 332.2; C44...Na1 336.8; C56A...Na1 324.2; H24...Na1 293.3; H44...Na1 325.5; H56A...Na1 286.4.

Ebenso fällt die Vergrößerung der P–C-Abstände in **6** mit 1–2 pm im Vergleich zum freien CDP_{cycl} auch nur sehr gering aus. Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei variabler Temperatur lässt sich auch bei **6** eine Koaleszenz feststellen (vgl. Abbildung 42). Allerdings liegt diese etwa 40 K höher als für **5**, was die These unterstützt, dass die Verringerung der Rotationsfreiheitsgrade im CDP-Liganden einen indirekten Einfluss auf die

Bindung zwischen C_0 und dem Alkalimetall hat. Dieses Phänomen lässt sich sogar beim Vergleich von **5** und **6** in Lösung beobachten.

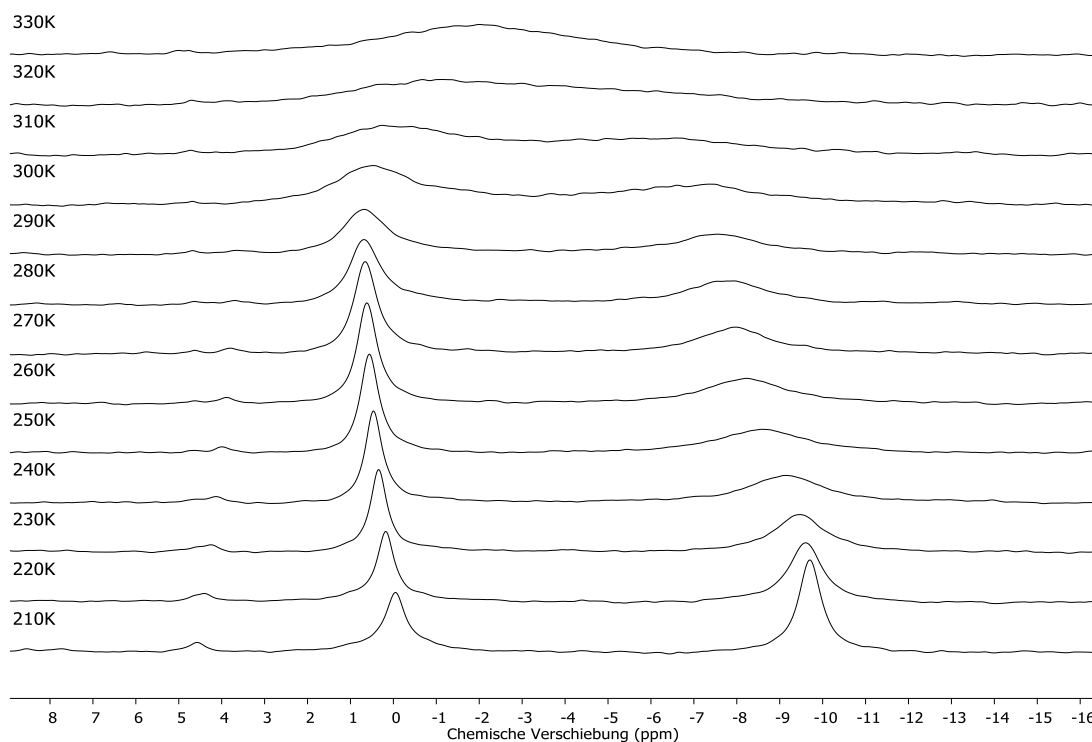


Abbildung 42: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Wird die Reaktion allerdings mit dem Tetrahydrofuran(THF)-Addukt des $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ durchgeführt, so wird der in Abbildung 43 gezeigte Komplex **7** erhalten. Leider wurden an **7** nur Untersuchungen durch die Einkristall-Röntgendiffraktometrie durchgeführt. **7** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$ mit $Z = 8$. Die Gitterparameter bei $T = 100\text{ K}$ betragen $a = 18.7570(3)\text{ \AA}$, $b = 23.5982(3)\text{ \AA}$, $c = 40.1667(7)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die Bindungslängen innerhalb des CDP^{cycl} -Liganden sind mit denen aus **6** vergleichbar. Der Atomabstand zwischen C_0 und dem Na-Atom ist in **7** mit $247.4(4)\text{--}249.2(4)\text{ pm}$ deutlich größer als der in **6** und sogar noch größer als der in **5**.

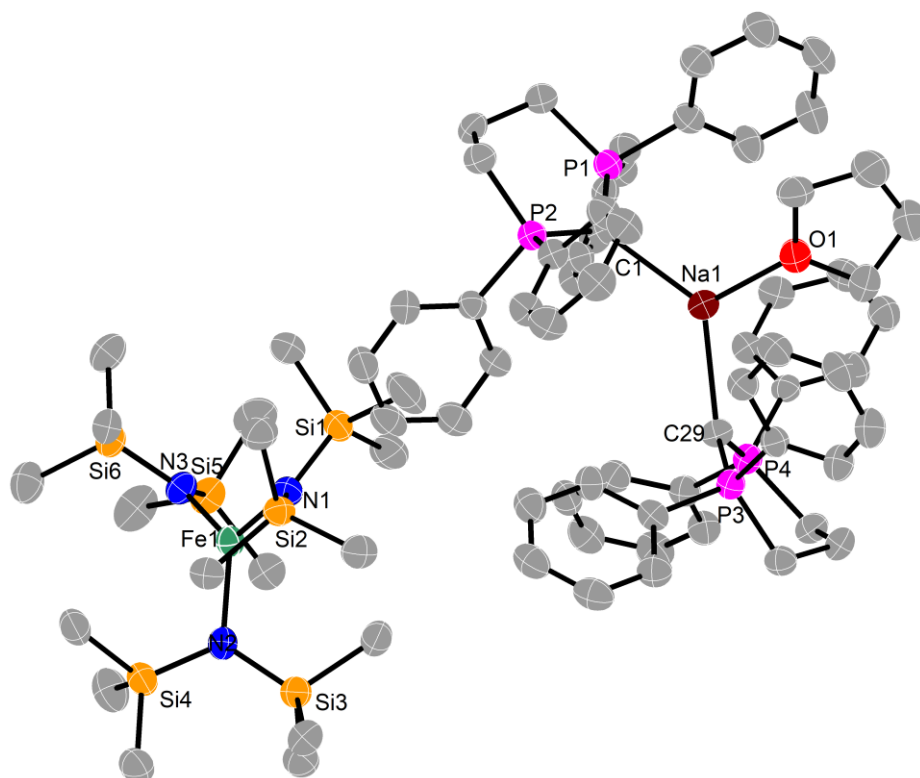


Abbildung 43: Molekülstruktur von 7. Die Abbildung zeigt das von zwei CDP^{cycl} - und einem THF-Molekül(en) komplexierte Na-Kation (rechts) und das $[\text{Fe}(\text{HMDS})_3]^-$ -Anion (links). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–Na1 247.4(4), C29–Na1 249.2(4), O1–Na1 227.5(3), C1–P1 166.1(4), C1–P2 166.4(4), C29–P3 165.5(4), C29–P4 166.6(4), P1–C1–P2 118.1(2), P3–C29–P4 117.0(2), C1–Na1–C29 130.73(13), C1–Na1–O1 116.94(13), C29–Na1–O1 111.25(13). Ausgewählte intramolekulare Kontakte [pm]: C10...Na1 377.3; C18...Na1 392.8; C40...Na1 394.2; C44...Na1 364.2; C52...Na1 356.8; H24...Na1 345.9; H52...Na1 308.4.

Die Abweichung des C1–Na1–C29-Winkels mit $130.73(13)^\circ$ ist allerdings der Aufweitung der Koordinationszahl am Na1 zuzuschreiben, da sich diese von zwei auf drei zu einer trigonal planaren Koordination (Winkelsumme: $\Sigma(\text{Na1}) = 358.92^\circ$) erhöht. Ansonsten ist auch hier eine Vielzahl von Kontakten innerhalb der Summe der VdW-Radien (5x C-Atome, 2x H-Atome) zu erkennen. Die zunehmende Vergrößerung des C₀–Na-Abstandes ist erkennbar einhergehend mit der Anzahl und Art der Kontakte des Na-Atoms. Dieser Trend lässt sich in den Verbindungen 3–7 erkennen.

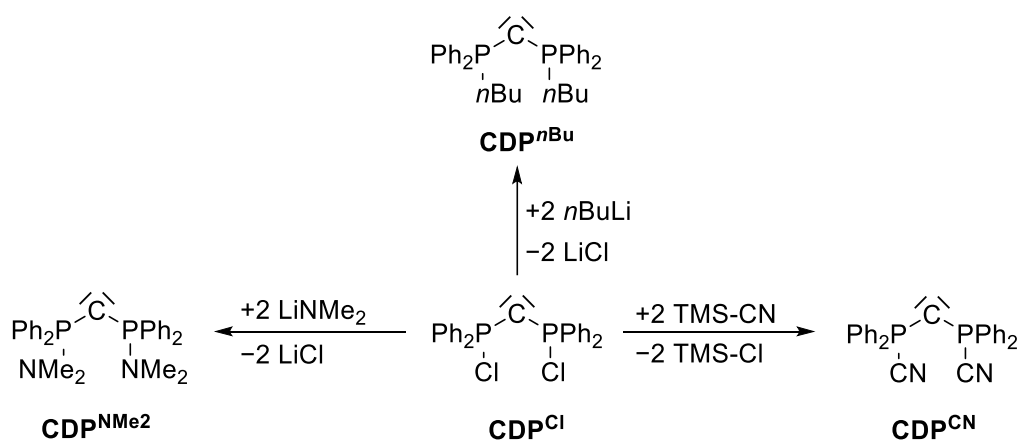
Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es bei **2** noch weiterer Untersuchungen bedarf, um einen aussagekräftigen Vergleich zu **1** zu ziehen. Hierzu gehören definitiv magnetische Untersuchungsmethoden sowie quantenchemische Betrachtungen analog zu **1**.

Durch die Darstellung der Verbindungen **3–7** und die damit einhergehende Verwendung von CDP^{cycl} und CDP^{Ph} konnte der Einfluss von Gerüstwechselwirkungen zwischen dem Liganden und dem Alkalimetallkation untersucht werden. Diese Untersuchungen wurden sowohl in Lösung, mit Hilfe verschiedener NMR spektroskopischer Methoden, als auch im Festkörper, mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse weisen auf eine Zunahme des kovalenten Bindungscharakters zwischen dem Co und dem Alkalimetallkation hin, sobald die Anzahl der dispersiven Wechselwirkungen mit dem Ligandengerüst verringert wird. Für eine genaue Betrachtung dieser Wechselwirkungen sollten noch detaillierte DFT-Rechnungen durchgeführt werden.

3.2. Die Chemie des Bis(chloridodiphenyl)carbodi-phosphorans

Basierend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit, sollte weiter die Funktionalisierung des Bis(chloridodiphenyl)carbodiphosphorans (CDP^{Cl}), das von APPEL im Jahre 1979 dargestellt wurde, untersucht werden.^[33,104] In meiner Masterarbeit habe ich gezeigt, dass eine Funktionalisierung des CDP^{Cl} prinzipiell möglich ist. So wurden verschiedene Substrate (vgl. Schema 7) mit CDP^{Cl} umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Zudem ließen die NMR-Spektren darauf schließen, dass es zu der Bildung neuer CDPs kam.



Schema 7: In der Masterarbeit dargestellte Carbodiphosphorane, die mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.^[104]

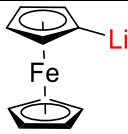
Da es bisher nur gelang, die neuen CDPs mittels NMR-Spektroskopie bzw. deren protonierte Formen mittels Massenspektrometrie nachzuweisen, sollten diese und weitere CDPs ausgehend vom CDP^{Cl} dargestellt, isoliert und charakterisiert werden.

3.2.1. Umsetzungen von CDP^{Cl} mit Lithiumorganylen

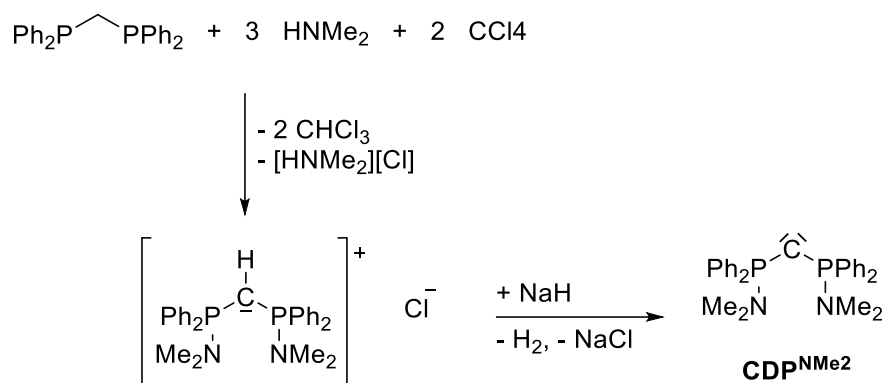
In Tabelle 4 sind die verschiedenen Lithiumorganyle und Ergebnisse aus den Umsetzungen mit CDP^{Cl} im Rahmen eines Substituentenaustauschs mittels einer Methathesereaktion am Phosphanliganden dargestellt.

Tabelle 4: Umsetzungen von CDP^{Cl} mit verschiedenen Lithiumorganylen inklusive wichtiger Reaktionsparameter und NMR-Auswertung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Reaktionskontrollen. (–): Viele Spezies oder keine Reaktion, (0): Teilumsetzung oder Umsetzung zu einer ungewünschten Verbindung, (+): NMR-Spektroskopie lässt auf die gewünschte Verbindung schließen.

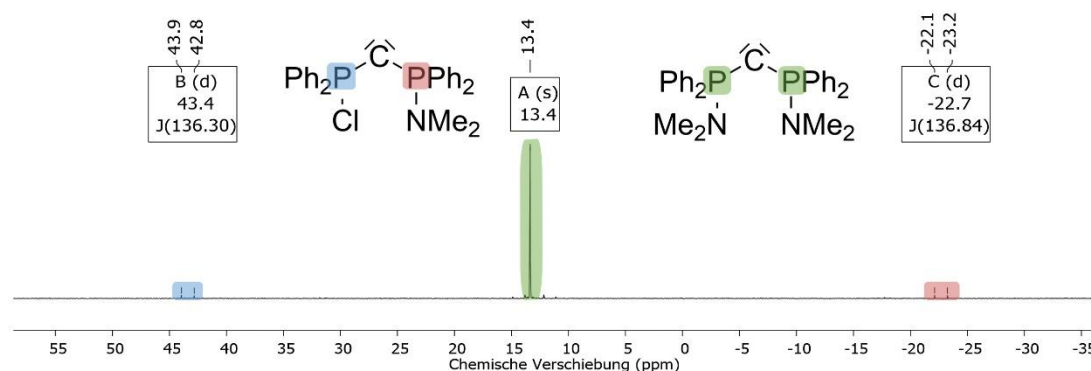
Substrat	Äq.	T [°C]	LM	NMR	Kommentar
	xs	RT	Toluol	(+)	Keine Isolierung
	2.0	–95 → RT → 111	Toluol	(0)	Mono-, Disubstitution
	3.0	–95	Toluol	(0)	Mono-, Disubstitution
	3.0	0 → RT → 50	Toluol	(–)	Keine Reaktion
	5.0	0 → RT → 50	Toluol	(–)	Keine Reaktion
	2.0	–78	Toluol	(+)	Kein Feststoff $\delta^{31}\text{P} = -7.55$
	2.0	–78	Toluol	(–)	Keine Reaktion
	2.0	–78	Toluol	(–)	Keine Reaktion
$\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$	2.0	–78	Toluol	(0)	Selektiv, nur kein CDP^{Me} ($\delta^{31}\text{P} = 22.4 \text{ ppm}$)
	2.0	RT	Toluol	(–)	Viele Nebenreaktionen
	2.0	–95	Toluol	(–)	Hauptprodukt: $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$
	2.0	–78	Toluol	(0)	$\delta^{31}\text{P} = -8.95 \text{ ppm} + 1 \text{ dd}$

	2.6	-78	Toluol	(0)	$\delta^{31}\text{P} = -7.81 \text{ ppm} + 2 \text{ dd}$
	2.2	-78	THF	(0)	$\delta^{31}\text{P} = -7.95 \text{ ppm} + 2 \text{ dd}$ MS: $[\text{HCDP}^{\text{Fc}2}]^+$

Bei den Umsetzungen zeigte sich, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist, sterisch anspruchsvolle Liganden einzuführen. So ist bei der Umsetzung mit den sterisch anspruchsvolleren Lithiumorganylen (Lithiumdicyclohexylamid, Lithiumdiisopropylamid, *sec*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium) keine gewünschte Produktbildung durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisbar. Bei Lithiumorganylen mit einem geringen sterischen Anspruch (*n*-Butyllithium) muss eine niedrige Reaktionstemperatur gewählt werden, da es sonst zu Nebenreaktionen kommt. Die Darstellung des Bis(*n*-butyldiphenyl)-carbodiphosphorans ($\text{CDP}^{n\text{Bu}}$) konnte bereits in meiner Masterarbeit gezeigt werden.^[104] Für weitere Charakterisierungsversuche durch *in-situ* Reaktionen wurde $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ oder $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ verwendet. Die Wahl fiel auf diese beiden Reagenzien, da aus ihnen die nötigen CDP-Komplexe für eine elektrosterische Charakterisierung gewonnen werden können. Die Versuche der *in situ* Reaktionen lieferten keine Ergebnisse. Um nun eine belastbare Aussage zu treffen, ob es sinnvoll ist, die Darstellung neuer CDP auf dieser Route zu versuchen, wurde die Reaktion zwischen CDP^{Cl} und Lithiumdimethylamid zur Darstellung von Bis(dimethylaminodiphenyl)-carbodiphosphoran (8, $\text{CDP}^{\text{NMe}2}$), das im Jahre 1981 von APPEL auf dem in Abbildung 44 gezeigten Weg synthetisiert und charakterisiert wurde, untersucht.^[31]

Abbildung 44: Von APPEL durchgeführte Synthese zur Darstellung von $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$.^[31]

Im Laufe der Untersuchung der Reaktion zeigte sich, dass bei der Verwendung von Lithiumdimethylamid ein Herunterkühlen der Reaktionslösung nicht nötig ist und die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Allerdings muss ein Überschuss an Lithiumdimethylamid verwendet werden, da sich sonst im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein ca. 50%iger Umsatz zeigt. Selbst bei einem Überschuss sind noch Spuren von einer vermeintlichen Monosubstitution (Dublett (d) $\delta^{31}\text{P} = 43.4$ und -22.7 ppm) zu erkennen (vgl. Abbildung 45).

Abbildung 45: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 8 in C_6D_6 bei 298 K.

Die chemische Verschiebung des Resonanzsignales ($\delta^{31}\text{P} = 13.4$ ppm) stimmt gut mit der Literaturangabe überein. Eine quantitative Kristallisation von $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ schlug allerdings fehl. Durch Einengen der Lösung und Versetzen mit der 4-fachen Menge *n*-Pentan und anschließendem Lagern bei einer

Temperatur von 4 °C gelang es schließlich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten und somit die Bildung von **8** zu verifizieren. Die Struktur im Festkörper weist in der vorliegenden Modifikation einige Besonderheiten auf. Ähnlich wie das Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran ($\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}$) weist **8** aufgrund eines Inversionszentrums am zentralen Kohlenstoffatom eine lineare P–C–P-Einheit auf (vgl. Abbildung 46). **8** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in Raumgruppe *Cmcm* mit $Z = 8$. Die Gitterparameter bei $T = 100 \text{ K}$ betragen $a = 17.4201(10) \text{ \AA}$, $b = 7.0538(4) \text{ \AA}$, $c = 9.9169(8) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

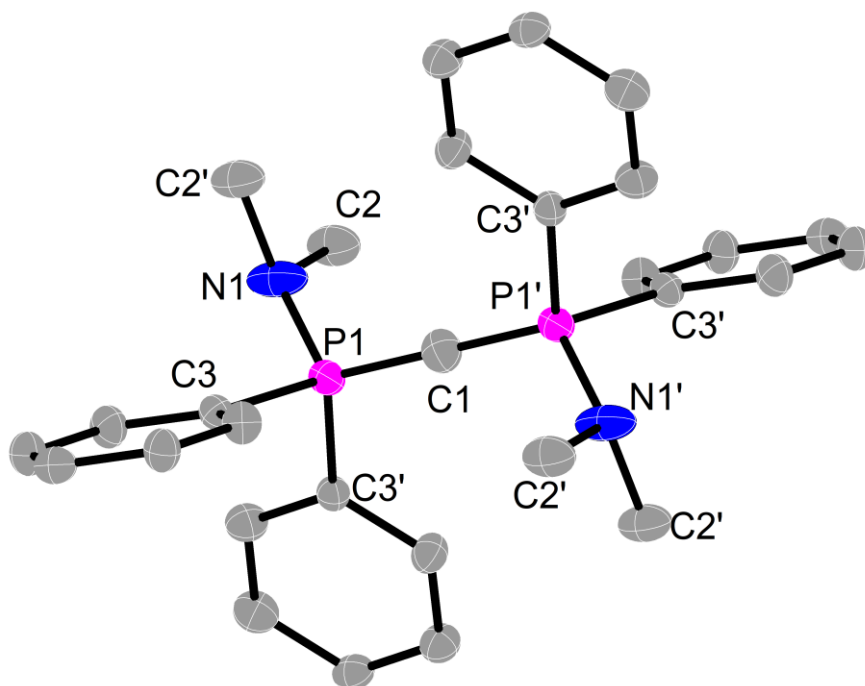


Abbildung 46: Molekülstruktur von **8**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 160.81(8), P1–N1 159.25(19), P1–C3 183.0(2), N1–C2 146.8(2), P1–C1–P1' 180, N1–P1–C1 115.12(6).

Der Atomabstand P1–C1 liegt mit 160.81(8) pm in dem Bereich eines linearen CDPs. Der P–C₀-Abstand beträgt bei der linearen Modifikation des CDP^{Ph} 160 pm und bei der linearen Modifikation des $\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}$ 158.4 pm.^[7,32]

Abgesehen von der äußerst hohen Symmetrie sind keine sonstigen Abweichungen bei den Bindungswinkeln und Atomabständen zu erkennen. Um festzustellen, ob es sich bei der Linearität der P–C–P-Einheit um eine Vorzugskonformation handelt, wurde mittels DFT-Rechnungen eine Strukturoptimierung durchgeführt (vgl. Abbildung 47). Für die *cis*-Konformation wurden die Atomlagen der Struktur von **8** verwendet. Für das *trans*-Konformer wurde vor der Analyse eine Drehung um die P–C-Achse von 180° durchgeführt.

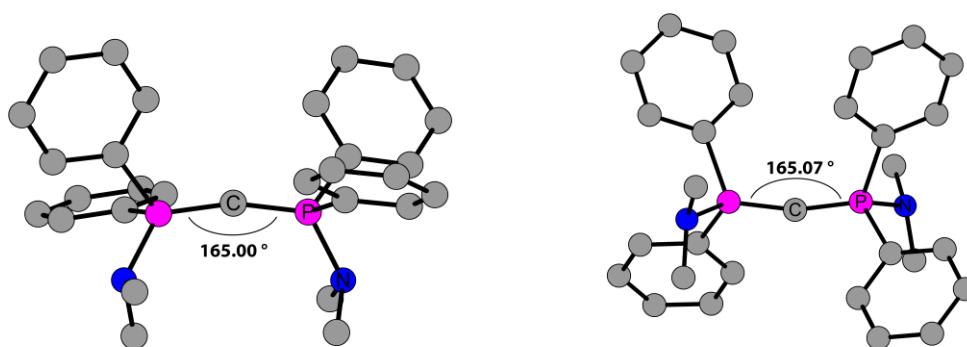


Abbildung 47: Ergebnisse der Geometrieoptimierungen der DFT-Rechnungen (dhf-TZVP, BP86) für das *cis*- (links) und das *trans*-Konformer von **8**. Kohlenstoff: grau, Phosphor: rosa, Stickstoff: blau.

Die Geometrieoptimierungen mittels DFT-Methoden weisen im energetischen Minimum eine leicht gewinkelte Struktur sowohl für das *cis*- als auch für das *trans*-Konformer auf. Die berechneten Winkel liegen mit ca. 165° zwischen dem beobachteten Winkel des CDP^{Ph} und CDP^{NMe2}. Wie auch schon in der Literatur beschrieben, sollte der Energieunterschied der verschiedenen Konformationen sehr gering ausfallen.^[126]

Eine weitere aussichtsreiche Umsetzung mit einem Lithiumorganyl stellte die Umsetzung mit Lithiumdiethylamid dar. Auch wenn es hierbei nicht möglich war eine vollständige Umsetzung zu erreichen, sind im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum das gewünschte Bis(diethylaminodiphenyl)carbodiphosphan

(CDP^{NEt₂}) und das Produkt einer vermeintlichen Monosubstitution zu erkennen (vgl. Abbildung 48).

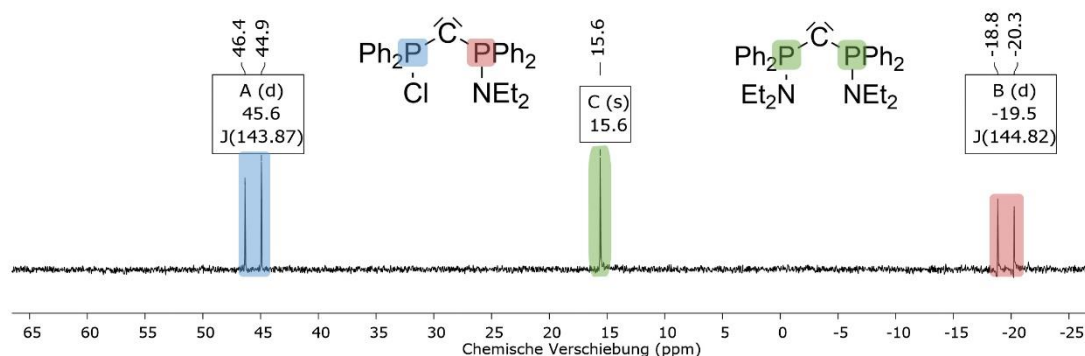


Abbildung 48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen CDP^{Cl} und LiNEt₂ in Toluol nach 20 h bei 298 K.

Um das Resonanzsignal des freien CDP^{NEt₂} ($\delta^{31}\text{P} = 15.6$) sind äquidistant zwei Dubletts angeordnet ($\delta^{31}\text{P} = 45.6$ und -19.5 ppm.). Dies weist auf asymmetrische Spezies hin und lässt auf eine Monosubstitution schließen. Im Gegensatz zu **8** konnte das CDP^{NEt₂} nicht isoliert werden. So wurde ein Teil der aufgearbeiteten Reaktionslösung bei RT gelagert und es konnte die protonierte Spezies als Chloridsalz [HCDP^{NEt₂}]⁺Cl⁻ (**9**) in Form brauner Einkristalle erhalten werden. Vermeintlich führten Verunreinigungen und Undichtigkeiten des Reaktionsgefäßes zur Bildung der protonierten Spezies. Die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 49 gezeigt. **9** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K betragen $a = 15.4732(4)$ Å, $b = 19.3799(5)$ Å, $c = 20.1572(5)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Mit der in Abbildung 50 links gezeigten Verbindung publizierte die Arbeitsgruppe um ELSEVIER schon im Jahre 2000 die erste Struktur eines protonierten Tetraphenyldiamino-carbodiphosphorans.^[127] Die zweite literaturbekannte Struktur im Festkörper dieser Art wurde im Jahr 2006 von der Arbeitsgruppe um LE FLOCH (vgl. Abbildung 50 rechts) veröffentlicht.^[128]

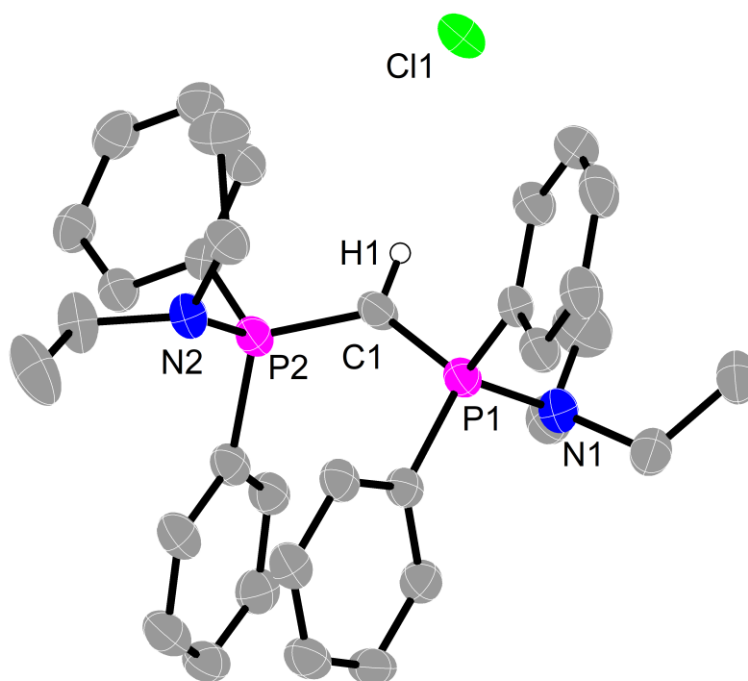


Abbildung 49: Molekülstruktur von **9**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit (ausgenommen H1) nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 169.8(3), C1–P2 169.1(2), P1–N1 164.7(2), P2–N2 166.8(2), P1–C1–P2 127.00(16), C1–P1–N1 110.30(11), C1–P2–N2 112.60(11).

Werden nun die Atomabstände und Bindungswinkel von **9** mit den ähnlichen Verbindungen aus der Literatur ($d(\text{P}-\text{C}_0) = 169.0 - 169.7 \text{ pm}$; $d(\text{P}-\text{N}) = 163.3 - 165.8 \text{ pm}$; $\angle(\text{P}-\text{C}-\text{P}) = 127.54^\circ, 133.65^\circ$; $\angle(\text{C}-\text{P}-\text{N}) = 112.64 - 113.97^\circ$) verglichen, so sind keinerlei signifikante Abweichungen zu erkennen. Ebenso lässt sich auch zwischen **8** und **9** wieder eine Vergrößerung des P–C₀-Abstandes von ca. 9 pm erkennen. Eine solche Vergrößerung konnte schon in Abschnitt 3.1 für das lineare CDP^{Ph} und seiner protonierte Form beobachtet werden.



Abbildung 50: LEWIS-Darstellungen der protonierten Tetraphenyldiaminocarbodiphosphorane von ELSEVIER (links) und LE FLOCH (rechts).^[127,128]

Ein weiterer Versuch diesen Reaktionsweg zu verifizieren erfolgte über die Umsetzung mit Methyllithium (MeLi) zur Darstellung des Bis(methyldiphenyl)carbodiphosphoran (CDP^{Me}), das schon von SCHMIDBAUR dargestellt wurde.^[35] Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Allerdings ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von -6.7 ppm erkennbar. Es lässt sich lediglich, wie in Abbildung 51 gezeigt, ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 22.4 ppm detektieren. Dieses Resonanzsignal könnte auf das Vorliegen der zweifach protonierten Spezies $[\text{H}_2\text{CDP}^{\text{Me}}]^{2+} 2\text{X}^-$ deuten (Lit. 21.9 ppm (DMSO-d_6)).^[129] Da es in unserem Arbeitskreis allerdings schon eine etablierte Syntheseroute für das CDP^{Me} gibt, wurde diese Reaktion nicht genauer untersucht. Somit wurde auch nicht geklärt, woher die Protonen der etwaigen Protonierung des CDPs stammen.

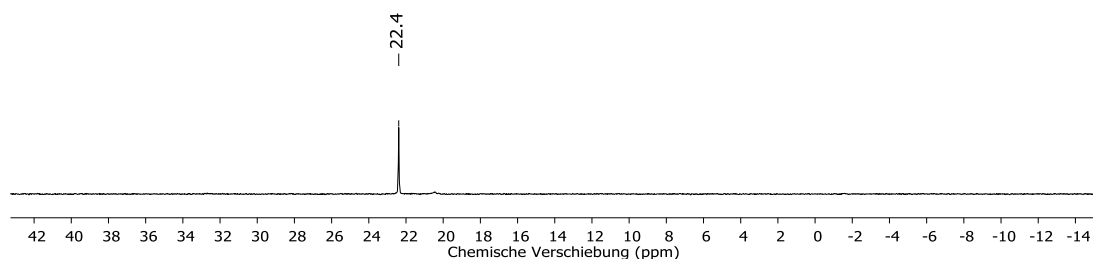


Abbildung 51: Reaktionskontrolle mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der Umsetzung von CDP^{Cl} mit MeLi, gemessen in Toluol bei 298 K .

Eine weitere vielversprechende Reaktion war die Umsetzungen von CDP^{Cl} mit Lithiumferrocenyl, um das Bis(ferrocenyldiphenyl)carbodiphosphoran (CDP^{Fc2}) zu erhalten. Wird diese Reaktion bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem leichten Überschuss an Lithiumferrocenyl durchgeführt, so wird das in Abbildung 52 gezeigte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten. Die beiden Resonanzsignale, die ein Dublett bilden, deuten durch ihr Aufspaltungsmuster auf eine Monosubstitution hin. Da hier keine Äquidistanz zu dem Resonanzsignal in Form eines Singuletts

($\delta^{31}\text{P} = -8.5$ ppm), das zu einem freien CDP passen würde, vorliegt, könnte es sich um die protonierte Spezies der Monosubstitution handeln.

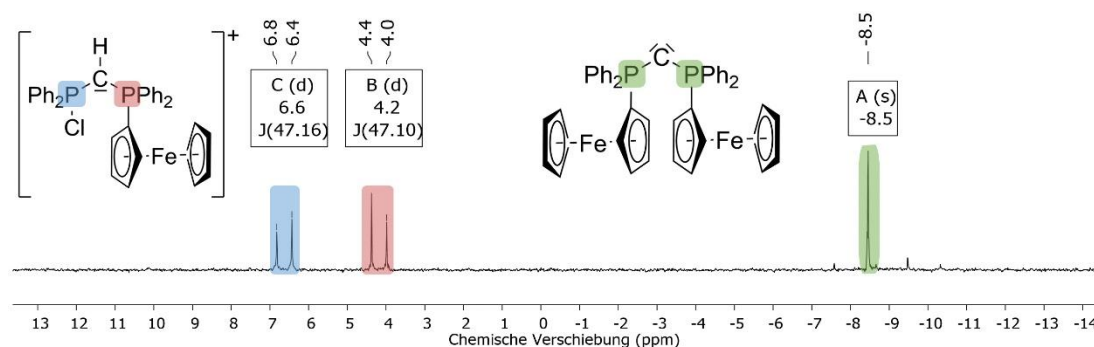


Abbildung 52: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von 2.6 Äq. Lithiumferrocenyl und 1.0 Äq. CDP^{Cl} bei -78 °C. Gemessen bei 298 K in Toluol.

Bei weiteren Untersuchungen der Verbindung wurde ein Massenspektrum der Reaktionslösung aufgenommen (vgl. Abbildung 53), das diesen Befund untermauert. In der Hochauflösung des Massenspektrums lässt sich ein Signal erkennen, das der protonierten Form $[\text{HCDP}^{\text{Fc}2}]^+$ zugeordnet werden kann. Die Protonierung erfolgt erfahrungsgemäß während der Ionisierung im Massenspektrometer. Wie schon für **8**, schlug eine Isolation des freien CDP fehl, woraufhin ein ähnlicher Weg wie für **9** eingeschlagen wurde. Es wurde versucht, das in Lösung erhaltene CDP weiter umzusetzen, um es in eine analysierbare, stabile Form zu überführen und so indirekt nachzuweisen.

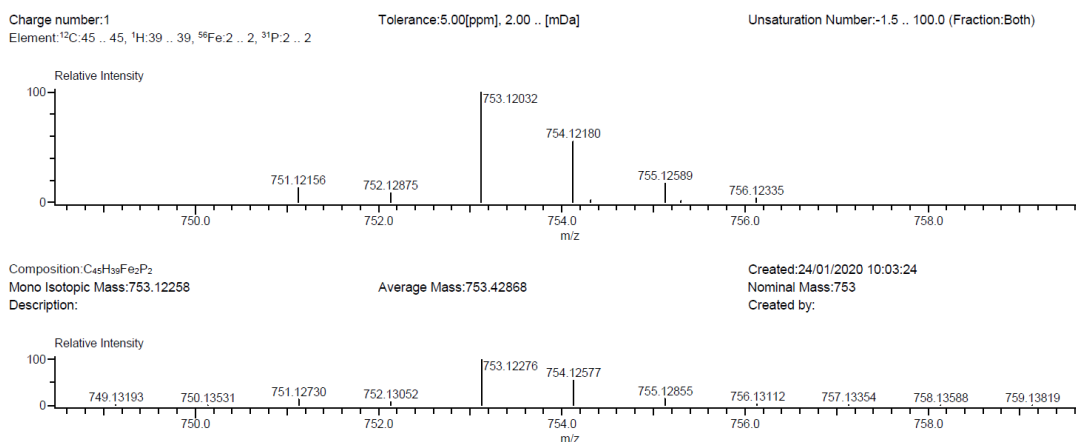


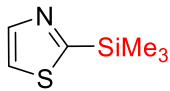
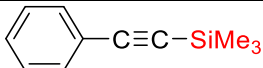
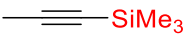
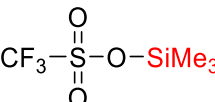
Abbildung 53: Hochauflösung des LIFDI-Massenspektrums der Umsetzung von CDP^{Cl} mit Lithiumferrocenyl. Die gefundene Masse entspricht der protonierten Form des $\text{CDP}^{\text{Fc}2}$.

Hierzu wurde die erhaltene Reaktionslösung mit $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ und Phosphortrichlorid versetzt, um ein Salz zu erhalten. Mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnte die gewünschte Reaktion jedoch nicht festgestellt werden.

3.2.2. Umsetzungen von CDP^{Cl} mit TMS-Organen

Eine Funktionalisierung von CDP^{Cl} sollte mittels Trimethylsilylorganen erfolgen. Hierbei ist der Vorteil, dass sich Trimethylsilylchlorid als Abgangsgruppe bildet, das sich durch eine Verminderung des Druckes zusammen mit dem Lösungsmittel entfernen lässt. Die durchgeführten Umsetzungen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Umsetzungen von CDP^{Cl} mit verschiedenen Trimethylsilylorganen inklusive wichtiger Reaktionsparameter und NMR-Auswertung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Reaktionskontrollen (–): Viele Spezies, oder keine Reaktion, (+): NMR-Spektroskopie lässt auf die gewünschte Verbindung schließen.

Substrat	Äq.	T [°C]	LM	NMR	Kommentar
	2.0	RT	THF	(–)	keine Reaktion
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	2.0	RT	Toluol	(+)	selektive Reaktion
	2.0	RT	<i>n</i> -Pentan	(–)	keine Reaktion
	2.0	–95	Toluol	(–)	keine Reaktion
	2.0	RT	Toluol	(–)	keine Reaktion
	2.0	–78	Toluol	(–)	keine Reaktion
	2.0	–95	<i>n</i> -Pentan	(–)	keine Reaktion
	2.0	–95	THF	(–)	keine Reaktion
	2.0	RT	THF	(–)	unselektive Reaktion

Die Reaktionskontrollen durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zeigen, dass bei den Umsetzungen mit Trimethylsilylorganen nur die Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid im ^{31}P -NMR-Spektrum erfolgsversprechend erscheint. Eine Reaktionskontrolle ist in Abbildung 54 dargestellt.

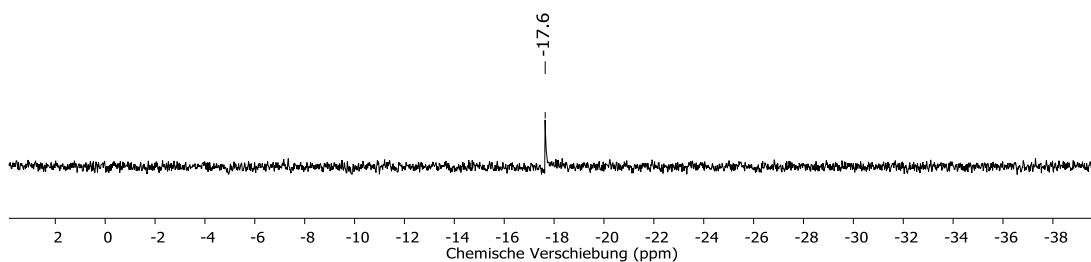


Abbildung 54: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Umsetzung von CDP^{Cl} mit TMS-CN in Toluol bei 298 K.

Allerdings fiel auf, dass sich das Produkt innerhalb weniger Stunden in der Reaktionslösung zersetzt. In Abbildung 55 ist ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 12 h Reaktionszeit gezeigt.

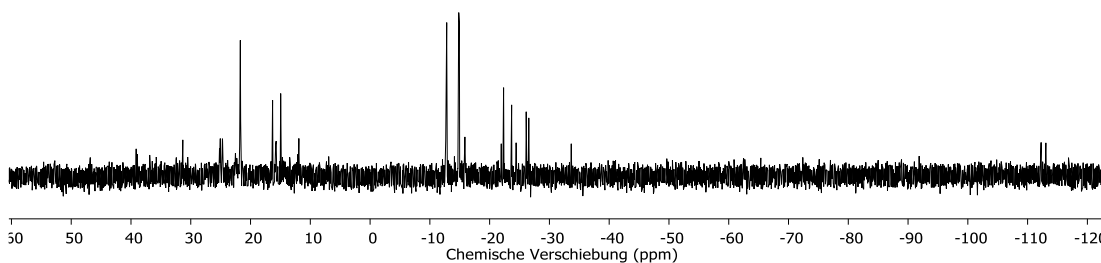


Abbildung 55: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Umsetzung von CDP^{Cl} mit TMS-CN und rühren für 12 h in Toluol bei 298 K.

Da auch für das vermeintliche Bis(cyanidodiphenyl)carbodiphosphoran (CDP^{CN}) keine erfolgreiche Methode zur Aufreinigung gefunden werden konnte, wurde auch hier eine *in-situ*-Umsetzung versucht, um das CDP^{CN} in eine stabile Form zu überführen. Eine Umsetzung mit Phosphortrichlorid schlug, wie auch eine gewünschte Protonierung mit Chlorwasserstoffsäure in Diethylether, fehl.

Vielversprechend hingegen war jedoch eine weitere Umsetzung des vermeintlichen CDP^{CN} mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMS-OTf), um zu der für das CDP^{CN} analogen Verbindung zu gelangen, die in unserer Arbeitsgruppe schon mit dem CDP^{Ph} dargestellt wurde ($[\text{Me}_3\text{Si-CDP}^{\text{Ph}}][\text{OTf}]$).^[58] In Abbildung 56 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser

Umsetzung gezeigt. Allerdings schlugen leider auch hier alle Versuche fehl, das erhaltene Produkt zu isolieren, vollständig zu charakterisieren und somit indirekt die Darstellung des CDP^{CN} nachzuweisen.

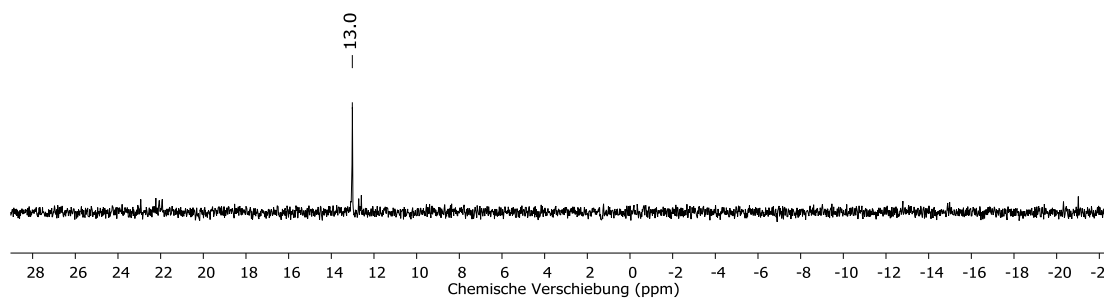


Abbildung 56: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von CDP^{CN} mit TMS-OTf in Toluol bei 298 K nach 12 h.

3.2.2. Umsetzungen von Organometallverbindungen mit CDP^{Cl}

Weitere Verbindungen, mit denen versucht wurde, das CDP^{Cl} zu funktionalisieren, sind in Tabelle 6 dargestellt. Hierbei sind lediglich die beiden Umsetzungen mit den GRIGNARD-Reagenzien erwähnenswert. Die Zugabe des Cyclohexylmagnesiumbromids erfolgte bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt und für 12 weitere Stunden bei RT gerührt. Dennoch ließ sich, wie in Abbildung 57 gezeigt, nur ein geringer Umsatz mit dem CDP^{Cl} feststellen.

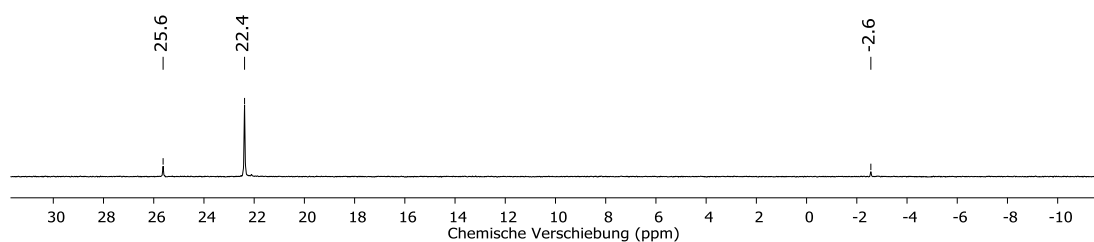
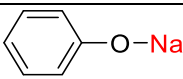
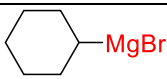
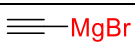
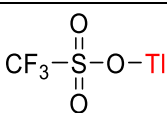
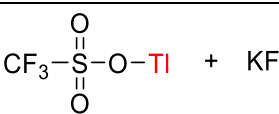


Abbildung 57: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Cyclohexylmagnesiumbromid und CDP^{Cl} nach einer Reaktionszeit von 24 h in Toluol, aufgenommen bei 298 K.

Die Reaktion mit Ethynylmagnesiumbromid hingegen lief vollständig und selektiv ab. Allerdings stimmt die chemische Verschiebung, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt werden konnte ($\delta^{31}\text{P} = 33.0$ ppm), nicht mit der überein, die für ein freies CDP mit einem Ethynylsubstituenten durch den positiven induktiven Effekt zu erwarten wäre (ca. -5 – 5 ppm).

Tabelle 6: Umsetzungen von CDP^{Cl} mit verschiedenen Verbindungen inklusive wichtiger Reaktionsparameter und NMR-Auswertung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Reaktionskontrollen (–): Viele Spezies, oder keine Reaktion, (0): Teilumsetzung oder saubere Umsetzung zu einer ungewünschten Verbindung.

Substrat	Äq.	T [°C]	LM	NMR	Kommentar
	2.0	–78	Toluol	(–)	unselektive Reaktion
	2.0	–78	Toluol	(0)	geringer Umsatz
	2.0	–78	Toluol	(0)	($\delta^{31}\text{P} = 33.0$ ppm)
	2.0	RT	MeCN	(–)	unselektive Reaktion
	2.0	0	MeCN	(–)	unselektive Reaktion

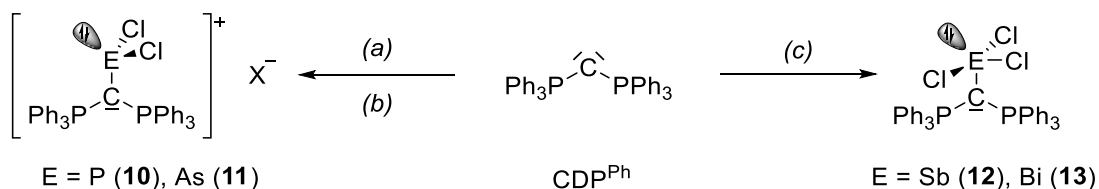
Der Reaktionsweg einer Umsetzung des CDP^{Cl} mit verschiedenen Verbindungen hin zu neuen CDPs konnte im Rahmen dieser Arbeit verifiziert werden. Dennoch hat sich dieser Reaktionsweg als wenig praktikabel erwiesen. Zwar ist es möglich, auf diese Weise CDPs zu generieren, allerdings stellte sich die Aufarbeitung als schwierig heraus. Zudem sind die Anforderungen, die an die einzuführende Gruppe gestellt werden hoch, so dass nur sehr einfache Gruppen ohne großen sterischen Anspruch eingeführt werden können. Es gelang die bisher noch unbekannten Strukturen des $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ und des $[\text{HCDP}^{\text{NEt}_2}][\text{Cl}]$ aufzuklären, dennoch sollte in Zukunft ein anderer Zugang zur Darstellung neuer Carbodiphosphorane gesucht werden.

3.3. Carbodiphosphorane mit Elementchloriden der Gruppe 15

Dieses Kapitel basiert zu einem Teil auf den Vorarbeiten von KNEUSELS.^[103] In seiner Masterarbeit untersuchte er die Umsetzung des CDP^{Ph} mit Elementtrichloriden der 15. Gruppe. Hierbei konnte er das PCl_2 -Addukt und die ECl_3 -Addukte ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) des CDP^{Ph} darstellen sowie eine NMR-Charakterisierung und eine Charakterisierung im Festkörper mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführen. Zudem konnte er noch ein vermeintliches AsCl_3 -Addukt des CDP^{Ph} darstellen, das er mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen konnte und wie die anderen dargestellten Addukte mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersuchte. Des Weiteren wurde die Folgechemie des PCl_2 -Adduktes von CDP^{Ph} untersucht. Dabei konnte er feststellen, dass es zu einer intramolekularen aromatischen Substitution kommt, wenn das PCl_2 -Addukt mit einem Überschuss an Aluminiumtrichlorid als LEWIS-Säure umgesetzt wird. Auch das Produkt dieser intramolekularen aromatischen Substitution wurde von KNEUSELS mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Charakterisierung der Verbindungen sollte abgeschlossen werden. Des Weiteren sollten die durchgeführten Reaktionen auf andere CDPs ausgeweitet werden.

Die Reaktionen wurden wie in Schema 8 dargestellt durchgeführt. Im Folgenden wurden als erstes die Diskussionen der Molekülstrukturen, basierend auf den Daten von KNEUSELS, durchgeführt. Die aus diesen Daten gewonnen Erkenntnisse wurden mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen sowie weiteren Umsetzungen (Ausnahme CDP^{Ph} - PCl_2 -Addukt mit AlCl_3) weiterführend untersucht. Ebenso wurden die DFT-Rechnungen im Vergleich zur Arbeit von KNEUSELS noch einmal mit den dhf-TZVP Basissätzen anstelle der def2-TZVP Basissätze erneut durchgeführt, um

eine Vergleichbarkeit mit den neuen berechneten Strukturen zu gewährleisten. Es wurde das BP86-Funktional verwendet. Weitere Informationen zu den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen können in Abschnitt 6.2.8 erhalten werden.



Schema 8: Reaktionsschema der Synthese der Salze **[10][Cl]** und **[11][GaCl₄]** (links), sowie den Neutralverbindungen **12** und **13** (rechts). Folgende Reaktionsparameter fanden Anwendung: Lösungsmittel: Toluol (E = P, As, Sb), THF (Bi). RT, 12 h. (a): + PCl₃, X = Cl; (b): + AsCl₃ + GaCl₃, X = GaCl₄. (c): + ECl₃ (E = Sb, Bi).

3.3.1. CDP^{Ph} mit Elementtrichloriden der Gruppe 15

Die erste Darstellung der Verbindung **[CDP^{Ph}-PCl₂][Cl]** (**10**) erfolgte durch die Arbeitsgruppe um NÖTH im Jahre 1995.^[44] Eine Synthesevereinfachung durch KNEUSELS brachte eine vereinfachte Synthese in Toluol hervor, bei der **10** aus der Reaktionslösung ausfiel und nahezu quantitativ erhalten wurde. Durch KNEUSELS konnte der Befund mittels ³¹P{¹H}-Spektroskopie bestätigt werden. Es wurde das in Abbildung 58 gezeigte ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erhalten, dass das zu erwartende A₂X-Spin-System zeigt. Die Resonanzsignale der beiden Triphenylphosphingruppen bilden ein Dublett und die PCl₂-Gruppe zeigt ein Triplett bei einer deutlichen Tieffeldverschiebung.

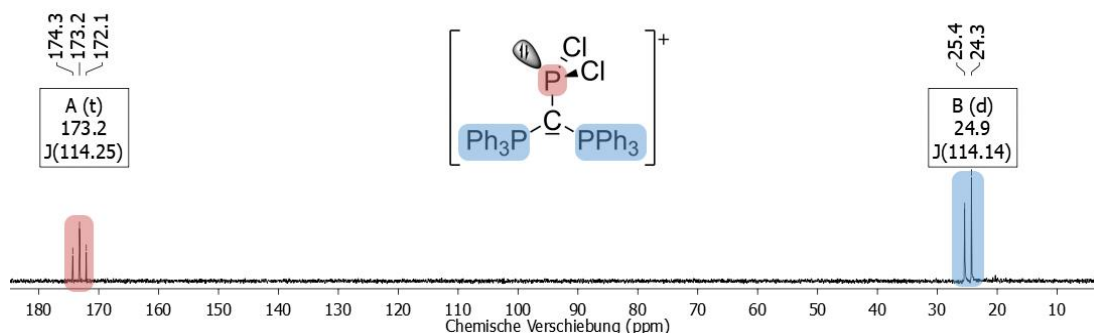


Abbildung 58: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in CDCl_3 , gemessen bei 298 K.

Die Struktur des Kations **[10]⁺** wurde im Jahre 2015 von der Arbeitsgruppe um VIDOVIC mit einem Tetrachloridoaluminatanion publiziert.^[90] Die strukturellen Parameter des Kations, die VIDOVIC vorstellt, unterscheiden sich nicht von denen, die KNEUSELS zeigt. In Abbildung 59 ist die Molekülstruktur **[10]⁺** gezeigt.

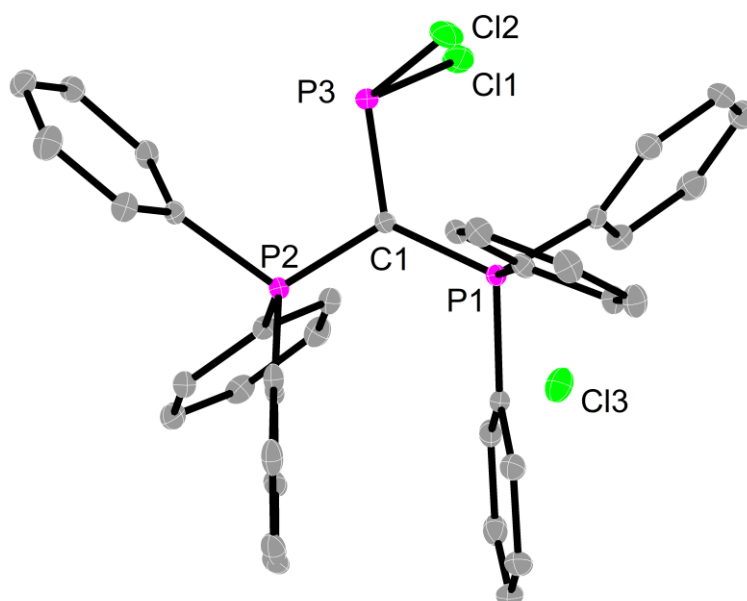


Abbildung 59: Molekülstruktur von **[10]⁺** im Festkörper. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 176.20(13), C1–P2 176.48(13), C1–P3 176.98(13), P3–Cl1 208.94(5), P3–Cl2 209.09(5), P1–C1–P2 123.29(7), C1–P3–Cl1 106.01(5), C1–P3–Cl2 104.65(4), Cl1–P3–Cl2 96.29(2), Winkelsumme: ΣP3 306.95, ΣC1 359.9.

Neben den Untersuchungen von KNEUSELS durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, gelang es eine weiterführende Untersuchungen mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie durchzuführen. Diese stellte bisher ein Problem dar. Das C_0 -Atom weist in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine äußerst hohe Relaxationszeit auf. Deshalb wurden die Parameter so gewählt, dass ein Puls nur alle zehn Sekunden erfolgt (d1-delay = 10 s). Für die Erfassungszeit (acquisition time) wurden drei Sekunden (AQ = 3 s) eingestellt. Mit diesen Messparametern werden ca. 15000 Pulse benötigt, um das Resonanzsignal von C_0 aufzulösen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 60 gezeigt. Das C_0 -Atom spaltet hierbei zu einem Dublett vom Triplets auf (Kopplungen zu P_3 und $\text{P}_2/1$). Die aromatischen Kohlenstoffatome zeigen die typische Aufspaltung des AXX' -Spinsystems.

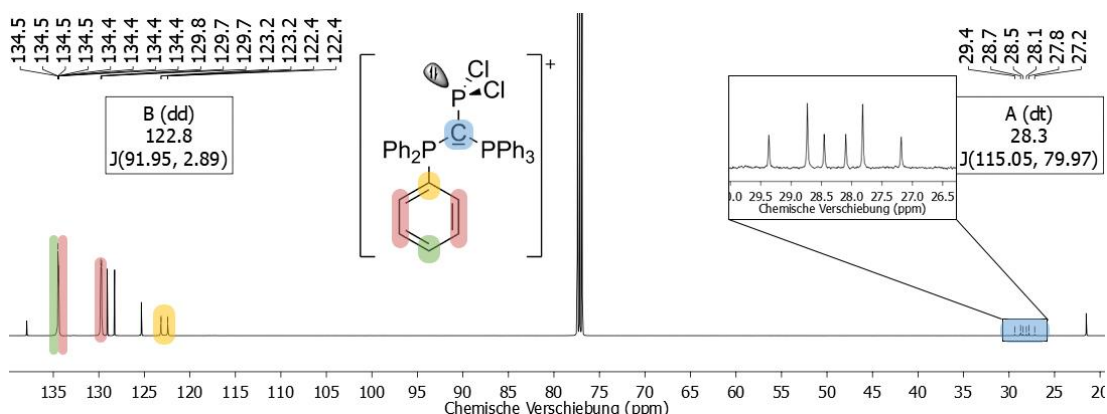


Abbildung 60: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in CDCl_3 bei 298 K. Die nicht zugeordneten Signale gehören zu Toluol, das im Produkt verbleibt. In Vergrößerung ist das Aufspaltungsmuster des C_0 des CDP^{Ph} gezeigt.

Bei der Reaktion von CDP^{Ph} mit Arsentrichlorid konnte KNEUSELS das erhaltene Produkt nicht eindeutig identifizieren. Er ging davon aus, dass sich das Addukt $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AsCl}_3$ bildet. Eine Bildung konnte bisher nicht ausgeschlossen, aber auch nicht bestätigt werden. Um nun ein stabiles Produkt zu erhalten, wurde die Reaktionslösung mit einem Äquivalent Galliumtrichlorid als LEWIS-Säure versetzt. Hierdurch sollte die Bildung des Kations $[\text{CDP-AsCl}_2]^+$ forciert werden. Die Triebkraft stellt die Bildung des

Tetrachloridogallat(III)-anions ($[\text{GaCl}_4]^-$) dar. Durch die Umsetzung konnte $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{AsCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (**11**) erhalten werden. Die erhaltenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - (vgl. Abbildung 61) und ^1H -NMR-Spektren sprechen für die Bildung von **11**.

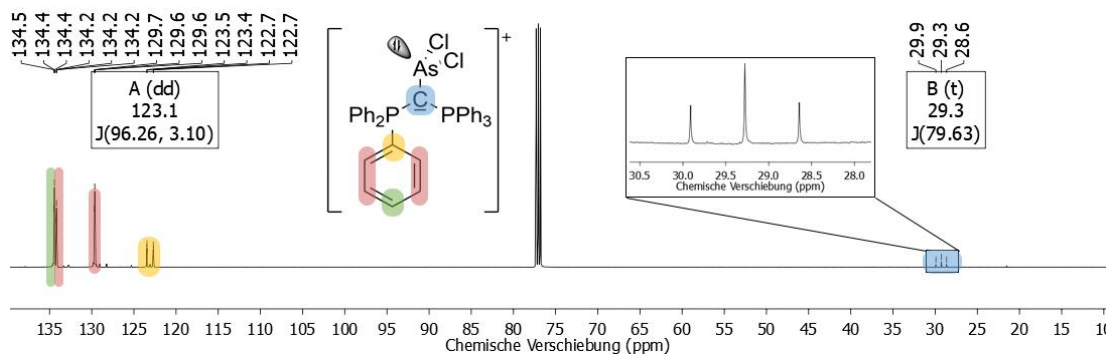


Abbildung 61: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** in CDCl_3 bei 298 K. Die nicht zugeordneten Signale gehören zu Toluol, das im Produkt verbleibt. In Vergrößerung ist das Aufspaltungsmuster des C_0 des CDP^{Ph} gezeigt.

Das C_0 -Atom hat im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemischen Verschiebung von $\delta^{13}\text{C} = 29.3$ ppm in Form eines Triplets. Die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplung beträgt 80 Hz. Die phenylischen Kohlenstoffatome weisen ebenfalls die typische Aufspaltung des AXX' -Spinsystems auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist lediglich ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta^{31}\text{P} = 22.5$ ppm zu erkennen. Dieses Resonanzsignal liegt in dem typischen Bereich für CDP-Addukte, wie sie in Abschnitt 1.4 vorgestellt wurden. Bei der Reaktion in Toluol war nach wenigen Tagen die Bildung von zwei flüssigen Phasen zu erkennen. Nach weiteren Wochen konnte die Bildung von Kristallen an der Phasengrenze beobachtet werden. Die erhaltenen Kristalle waren für eine einkristallröntgendiffraktometrische Untersuchung geeignet. In Abbildung 62 ist die Struktur von **11** im Festkörper dargestellt.

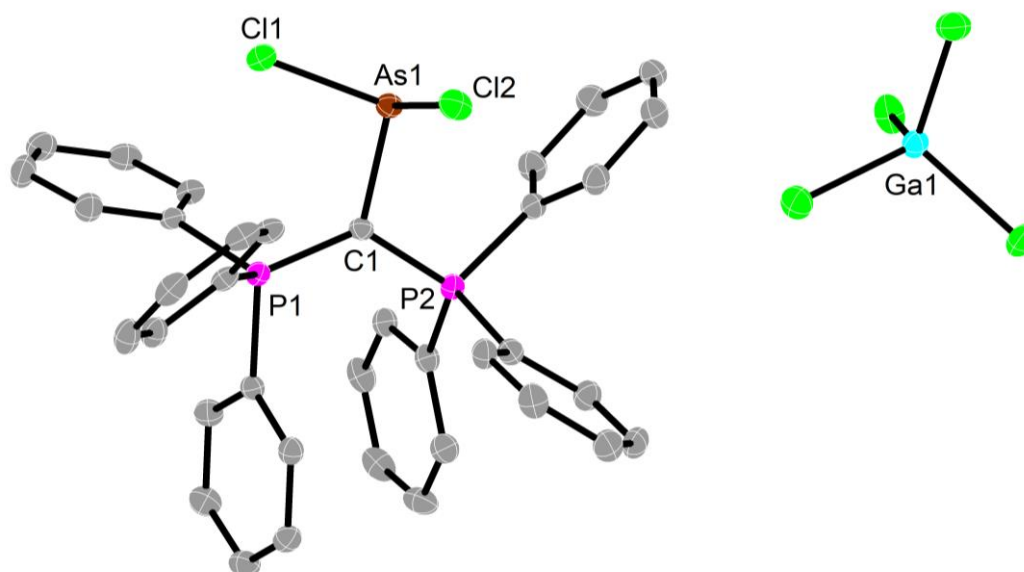


Abbildung 62: Molekülstruktur von **11**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 173.6(2), C1–P2 173.7(2), C1–As1 193.7(2), As1–Cl1 218.83(6), As1–Cl2 224.75(6), P1–C1–P2 125.21(12), C1–As1–Cl1 99.46(6), C1–As1–Cl2 101.48(6), Cl1–As1–Cl2 96.11(2), Winkelsumme: $\sum \text{As1}$ 297.03, $\sum \text{C1}$ 360.

11 kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K betragen $a = 10.7120(9)$ Å, $b = 12.9281(12)$ Å, $c = 15.1481(13)$ Å, $\alpha = 67.318(7)^\circ$, $\beta = 72.364(7)^\circ$ und $\gamma = 89.533(7)^\circ$. Bei **[11]⁺** ist die bei CDP-Addukten typische Vergrößerung der Atomabstände der P1/2–C1 Atome mit Werten von ca. 165 auf 173.6(2) bzw. 173.7(2) pm. Ebenso ist die Verkleinerung des P1–C1–P2-Winkels von ca. 130° auf $125.21(12)^\circ$ im Vergleich zum freien CDP^{Ph} zu erkennen.^[52,58] Das zentrale Kohlenstoffatom weist ebenso die typische trigonal planare Koordination auf (Winkelsumme: $\sum(\text{C1}) = 360^\circ$). Im Gegensatz zu **[10]⁺** ist bei **[11]⁺** das As-Atom unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares nach den Regeln des valence shell electron pair repulsion (VSEPR)-Modells im Vergleich sehr stark verzerrt tetraedrisch koordiniert.^[130] Dies zeigt sich vor allem im Cl1–As1–Cl2-Winkel, welcher in einem idealen Tetraeder 109.5° betragen. In **[11]⁺** beträgt dieser Winkel hingegen $96.11(2)^\circ$. Ebenso sind die anderen beiden Winkel um As1

mit $99.46(6)$ und $101.48(6)^\circ$ deutlich von dem eines idealen Tetraeders entfernt. Dieses Phänomen lässt sich auf den größeren s-Charakter des freien Elektronenpaares von As1 im Vergleich zu dem des P3 in **10** erklären. Durch den erhöhten s-Charakter des freien Elektronenpaares wächst gleichzeitig der p-Charakter der Cl–As-Bindung. Das hat eine Änderung der Winkel um das As1-Atom hin zu 90° zur Folge. Auffällig ist ebenso die in Abbildung 63 gezeigte Torsion. Hierbei nimmt das Cl1-Atom eine pseudo-äquatoriale Position ein (Torsionswinkel Cl1–As1–C1–P2 1.97°). Ebenso ist der As1–Cl1-Atomabstand mit $218.83(6)$ pm deutlich kürzer als der axiale As1–Cl2-Atomabstand (Torsionswinkel Cl2–As1–C1–P2 81.6°) As1–Cl2-Atomabstand ($224.75(6)$ pm).

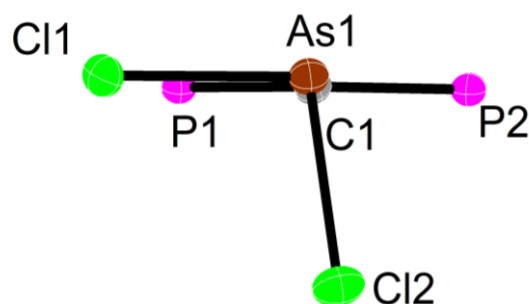


Abbildung 63: Ausschnitt aus der Kationenstruktur von $[11]^+$. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung ist innerhalb der Molekülstruktur von **11** kein Kontakt zwischen $[\text{GaCl}_4]^-$ und $[11]^+$ zu erkennen. Bei einer Vergrößerung des Beobachtungsbereiches bilden die Kationen in **11** jedoch ein dimeres Strukturmotiv (vgl. Abbildung 64) aus.

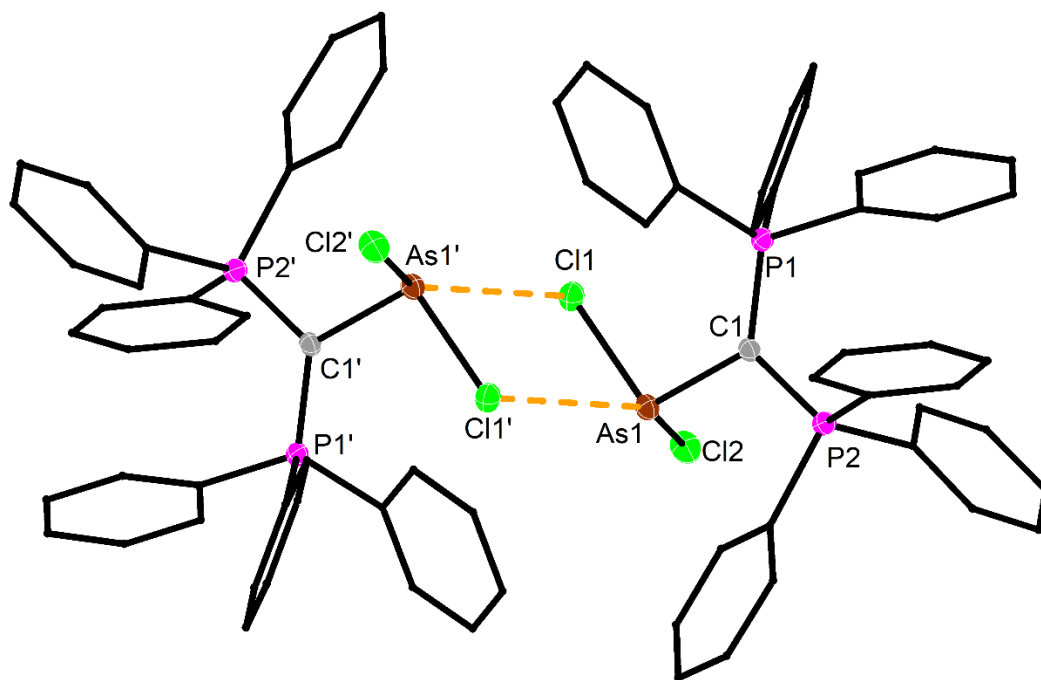


Abbildung 64: Von $[11]^+$ ausgebildetes Dimer. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Phenylringe sind als „Sticks“ dargestellt. Intermolekulare Kontakte sind als orange gestrichelte Linien gezeichnet.

Der Abstand $d(\text{As1}-\text{Cl1}') = 354 \text{ pm}$ liegt noch innerhalb der Summe der VdW-Radien ($\sum_{\text{vdw}}(\text{As}-\text{Cl}) = 360 \text{ pm}$).^[122] Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um sehr schwache Wechselwirkungen handelt. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen kann bestätigt werden, dass keine Wechselwirkungen in Lösung vorhanden sind, da ansonsten für C1 (im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) sowie für P1/2 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) eine anderes Aufspaltungsmuster vorliegen würde. Die beobachteten Aufspaltungen sprechen für eine freie Rotation in Lösung um die C1–As1-Achse. 2015 wurde von der Arbeitsgruppe um WEIGAND ein vergleichbarer Arsenkomplex mit einem NHC als Liganden publiziert.^[131] WEIGAND verwendete 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-yl ($i\text{Pr}^{\text{Me}}$) als Liganden und konnte so das $[\text{iPr}^{\text{Me}}-\text{AsCl}_2]^+$ Kation in Gegenwart eines Trifluormethansulfonatanions synthetisieren. Der C1–As1-Abstand in $[\text{iPr}^{\text{Me}}-\text{AsCl}_2]^+$ ist mit 197.4 pm etwas

größer als der in $[11]^+$ beobachtete. Zusätzlich wurden zu $[11]^+$ quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Das Ergebnis der Strukturoptimierung für $[11]^+$ ist in Abbildung 65 dargestellt.

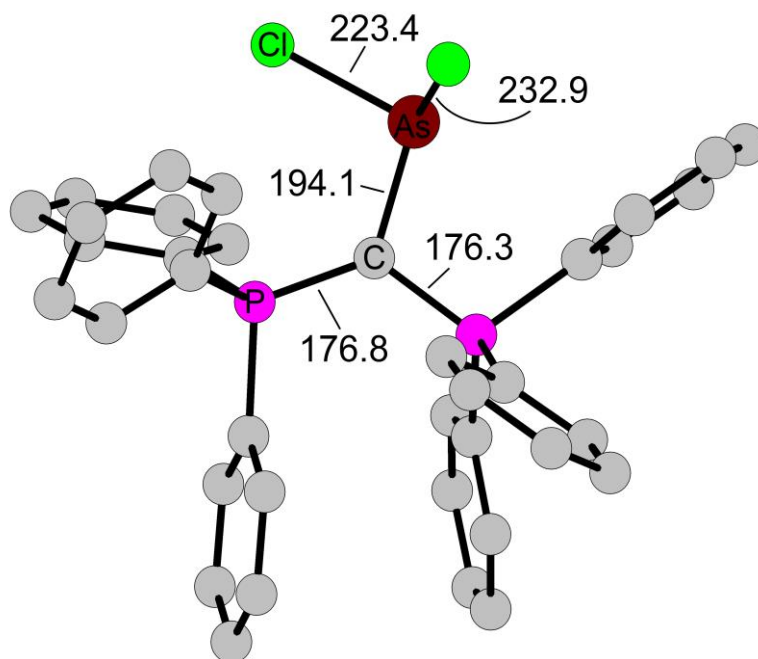


Abbildung 65: Ergebnisse der Strukturoptimierung der quantenchemischen Rechnungen (dhf-TZVP, BP-86) von $[11]^+$. Kohlenstoff: grau, Phosphor: rosa, Chlor: neongrün, Arsen: dunkelrot.

Die Abweichungen der Atomabstände von den experimentell ermittelten Abständen liegen im Rahmen des Fehlers der verwendeten Methode (vgl. Tabelle 7). Die aus den Berechnungen erhalten Atomabstände sind etwas größer als die experimentell ermittelten. Der C1–As1–Cl1- und der C1–As1–Cl2-Winkel sind leicht aufgeweitet und der P1–C1–P2-, sowie der Cl1–As1–Cl2-Winkel sind spitzer als in der experimentell ermittelten Struktur.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Atomabstände und Bindungswinkel mit den quantenchemischen Methoden berechneten Atomabständen in **[11]**⁺.

Atome	experimentelle Atomabstände [pm] / Bindungswinkel [°]	berechnete Atomabstände [pm] / Bindungswinkel [°]
C1–P1	173.6(2)	176.8
C1–P2	173.7(2)	176.3
C1–As1	193.7(2)	194.1
As1–Cl1	218.83(6)	223.4
As1–Cl2	224.75(6)	232.9
P1–C1–P2	125.21(12)	123.7
C1–As1–Cl1	99.46(6)	101.7
C1–As1–Cl2	101.48(6)	105.4
Cl1–As1–Cl2	96.11(2)	95.3

Die beiden von KNEUSELS dargestellten höheren Homologen bilden hingegen keine ionischen Verbindungen, sondern Addukte. In Abbildung 66 sind die beiden Molekülstrukturen $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--SbCl}_3$ (**12**) und $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--BiCl}_3$ (**13**) gezeigt.

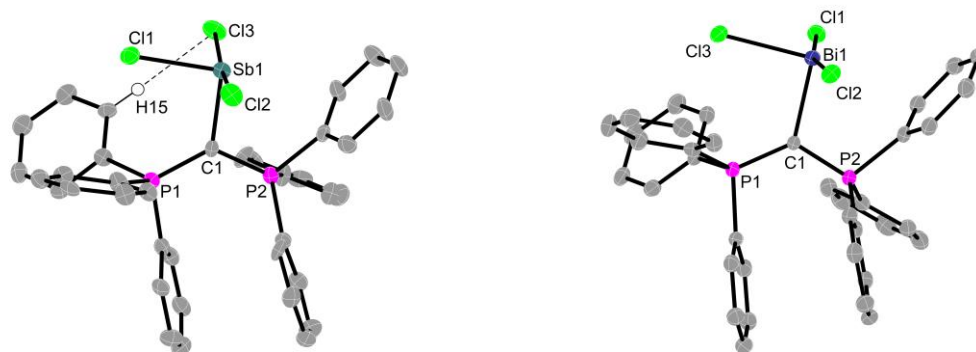


Abbildung 66: Molekülstrukturen von **12** (links) und **13** (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome (mit der Ausnahme von H15 in **12**) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Kurze intramolekulare Kontakte sind als schwarze gestrichelte Linien dargestellt.

Bei **12** sind keine intermolekularen Kontakte vorhanden, dafür ist aber ein intramolekularer Kontakt zwischen H15 und Cl3 vorhanden. Dieser ist mit 247.4 pm deutlich kleiner als die Summe der VdW-Radien ($\sum_{\text{VdW}}(\text{H--Sb}) = 316 \text{ pm}$).^[122] Aufgrundessen wurden neben den von KNEUSELS

durchgeführten Untersuchungen der Molekülstrukturen noch weitere Untersuchungen in Lösung angestellt. Das von KNEUSELS aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Resonanzsignal in der Form eines Singuletts, das schon ein erstes Indiz dafür ist, dass eine freie Rotation um die C1–Sb1-Achse vorliegen könnte. Um dies nun zu verifizieren wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, das wie bei **[10]**⁺ und **[11]**⁺ auch das Resonanzsignal von C₀ zeigt (vgl. Abbildung 67).

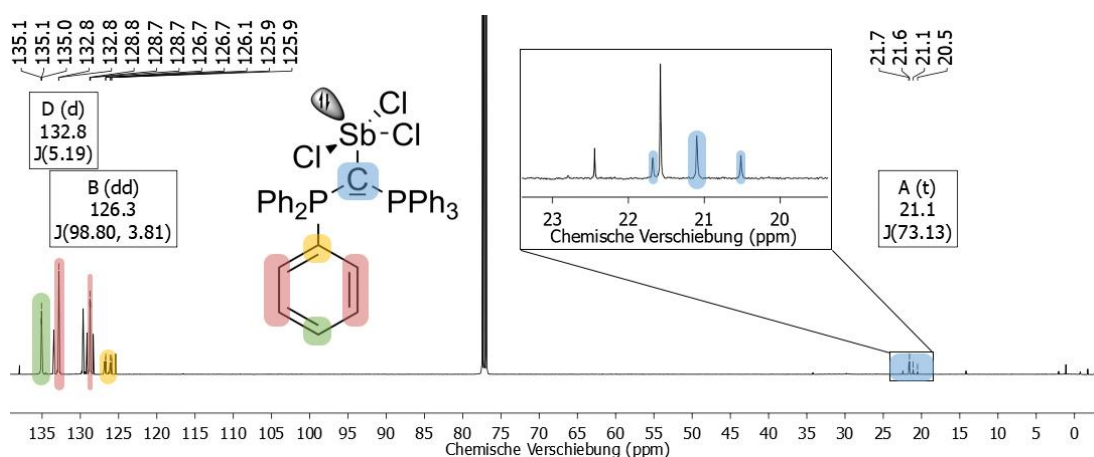


Abbildung 67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** in CDCl_3 bei 298 K. Nicht zugeordnete Signale gehören zu Toluol sowie dem Zersetzungsprodukt $[\text{HCDP}^{\text{Ph}}]^+$.

Auch bei **12** kann ähnlich wie bei **10** und **11** ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung im Bereich von ca. 20–25 ppm (hier: 21.1 ppm) detektiert werden. Die Aufspaltung des Resonanzsignales zu einem Triplett ($J_{\text{CP}} = 73 \text{ Hz}$) zeigt deutlich an, dass eine freie Rotation um die C1–Sb1-Achse besteht. In **13** konnten ähnlich wie in **11** auch intermolekulare Kontakte im Festkörper gefunden werden (vgl. Abbildung 68). Auch hier wurde ebenfalls für die Untersuchung in Lösung die Analytik mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt (vgl. Abbildung 69).

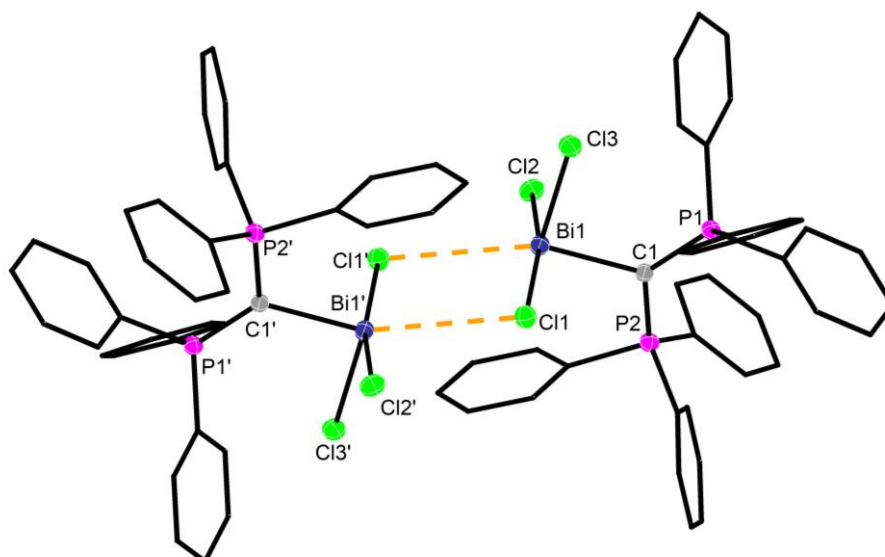


Abbildung 68: Von $[13]^+$ ausgebildetes Dimer. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Phenylringe sind als „Sticks“ dargestellt. Intermolekulare Kontakte sind als orange gestrichelte Linien gezeichnet.

Durch Verunreinigungen und eine langsame Zersetzung in Lösung, die sich durch ausfallendes elementares Bismut zeigte, konnte es während der Messzeit (72 h) nicht verhindert werden, $[HCDP^{Ph}]^+$ zu detektieren.

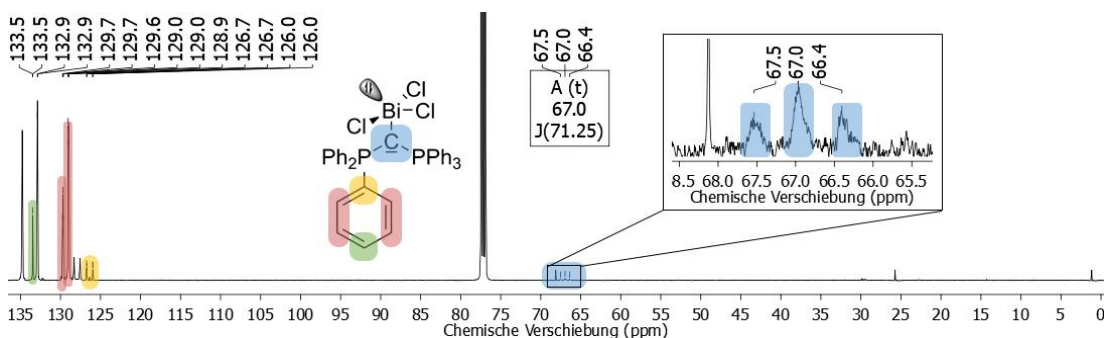


Abbildung 69: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **13** in $CDCl_3$ bei 298 K. Nicht zugeordnete Signale gehören zu Toluol sowie dem Zersetzungsprodukt $[HCDP^{Ph}]^+$.

Auch hier konnte das Resonanzsignal für das zentrale Kohlenstoffatom detektiert werden. Dieses ist aufgrund der Kopplung zu dem Quadrupolkern des ^{209}Bi mit seinem $9/2$ -Spin verbreitert. Aufgrund der höheren LEWIS-Acidität von Bismut findet eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignales zu

einer chemischen Verschiebung von 67 ppm statt. Ebenso lässt sich hier die $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung mit einer Frequenz von 71 Hz bestimmen. Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, dass eine freie Rotation um die C1–Bi1-Achse in Lösung vorliegt.

3.3.2. Reaktivitätsstudien zu **13**

An Verbindung **13** wurden weitere Reaktivitätsstudien durchgeführt. Hierbei wurde vor allem der Ligandenaustausch am Bi-Atom untersucht. Durch Umsetzung mit TMS-OTf konnten so die beiden axialen Chloratome mit OTf-Gruppen ausgetauscht werden und $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-BiCl(OTf)}_2$ (**14**) erhalten werden. Hierzu wird **13** in THF suspendiert und TMS-OTf hinzugegeben. Nach ca. 12 Stunden bildete sich ein gallertartiges THF-Polymer. Diese Polymerbildung wird durch das TMS-OTf initiiert.^[132] In diesem Polymer konnte ein grauer Feststoff beobachtet werden, der auf elementares Bismut hindeutet. Nach einigen Wochen waren gelbe Einkristalle im Polymer zu erkennen, die sich für einkristallröntgendiffraktometrische Untersuchungen eigneten. Die Molekülstruktur von **14** im Festkörper ist in Abbildung 70 dargestellt.

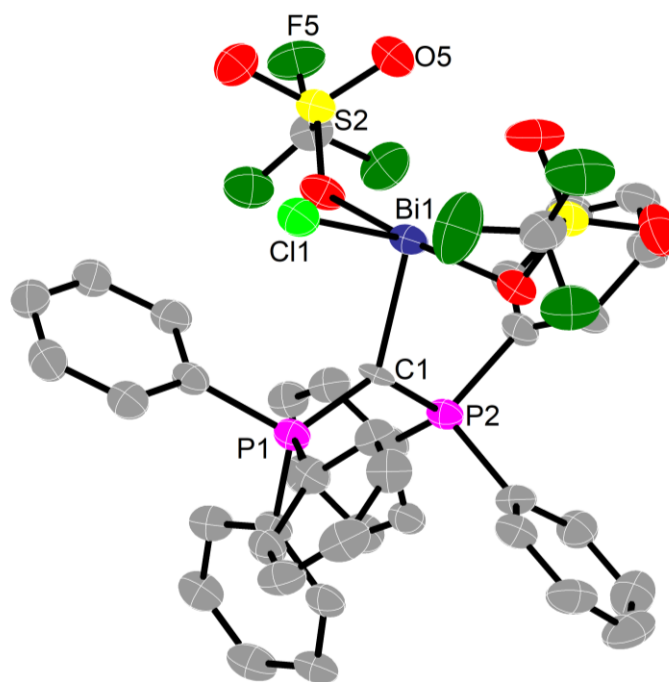


Abbildung 70: Molekülstruktur von **14** im Festkörper. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–Bi1 220.9(5), P1–C1 173.6(6), P2–C1 173.1(6), Bi1–Cl1 245.81(16), Bi1–O1 249.2(5), Bi1–O4 246.9(5); P1–C1–P2 121.6(3), C1–Bi1–Cl1 97.28(16), O1–Bi1–O4 170.33(15), Winkelsumme: Σ C1 359.9.

14 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Gitterparameter bei $T = 100\text{ K}$ betragen $a = 21.6222(7)\text{ Å}$, $b = 11.1249(3)\text{ Å}$, $c = 18.5706(6)\text{ Å}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 114.914(2)$. **14** ist strukturell ähnlich zu **12** und **13** aufgebaut. Auch **14** weist um das Bi-Atom eine verzerrte Sägebockgeometrie auf. Ein Parameter für die Geometrie um ein vierfach koordiniertes Atom ist der τ'_4 -Parameter. Für eine ideale quadratisch planare Anordnung liegt dieser bei 0, für eine ideale Sägebockgeometrie bei 0.24 und für ein ideales Tetraeder bei 1. Der τ'_4 -Parameter für **13** liegt bei 0.43. Damit liegt dieser zwischen den τ'_4 -Parametern für **12** ($\tau'_4 = 0.41$) und **13** ($\tau'_4 = 0.47$). Es findet eine signifikante Verkleinerung der Atomabstände Bi1–C1 ($\Delta = 7.1\text{ pm}$) und Bi1–Cl1 ($\Delta = 4.1\text{ pm}$) im Vergleich zu **13** statt. Das deutet auf eine stärkere Bindung zwischen C1 und Bi1 sowie zwischen Bi1 und Cl1 im Vergleich zu **13**. Weitere Untersuchungen in Lösung

untermauern diese Annahme. In Abbildung 71 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und das ^{19}F -NMR-Spektrum von **14** gezeigt. Auffällig ist zum einem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Halbwertsbreite von 12 Hz. Diese starke Verbreiterung des Resonanzsignales kann mehrere Ursachen haben. Es könnte sich um eine Kopplung zwischen den P-Atomen des CDPs und dem Bi-Atom handeln oder es liegt ein Gleichgewicht in Lösung vor. Um festzustellen, um was für ein Phänomen es sich handelt, wären weiterführende Untersuchungen notwendig. Es könnten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur durchgeführt werden, um zu untersuchen, ob es sich um ein Gleichgewicht handelt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein einzelnes Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von -79.2 ppm zu erkennen. Das Signal kann dem freien Trifluormethansulfonatanion zugeordnet werden.

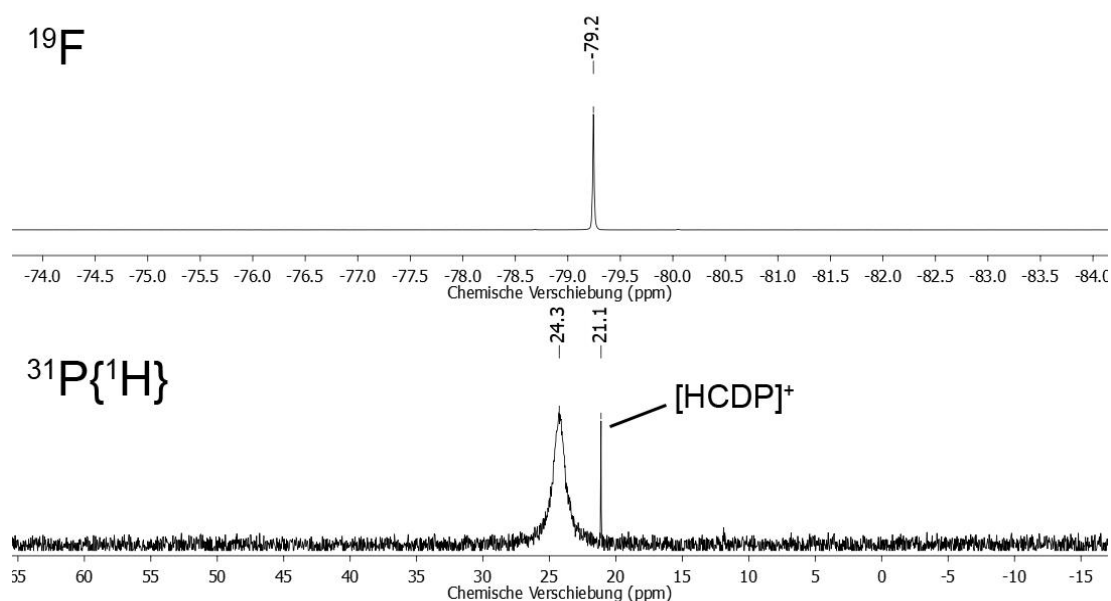


Abbildung 71: ^{19}F - (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von **14** in CD_3CN bei 298 K.

Aufgrund der Instabilität in Lösung war es aufgrund der langen Messzeit leider nicht möglich eine Untersuchung mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

durchzuführen. Es konnte nur noch die protonierte Form $[\text{HCDP}^{\text{Ph}}]^+$ des CDP^{Ph} detektiert werden.

3.3.2. Weiterführende Reaktivitäten von 10 sowie Umsetzung von CDP^{cycl} mit Phosphorchloriden

In seiner Masterarbeit gelang es KNEUSELS Reaktivitätsstudien an 10 durchzuführen, indem er 10 mit einem Überschuss an Aluminiumtrichlorid versetzte. Durch das Aluminiumtrichlorid kam es zu einer Chloridabstraktion am P-Atom, woraufhin eine elektrophile aromatische Substitution erfolgt und es zu einem Ringschluss zwischen dem P-Atom und einer der Phenylgruppen in *ortho*-Position kommt. Aus dieser Reaktion wurde die Verbindung 15 erhalten. Sowohl die Molekülstruktur von 15 als auch der von KNEUSELS postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 72 gezeigt.^[103]

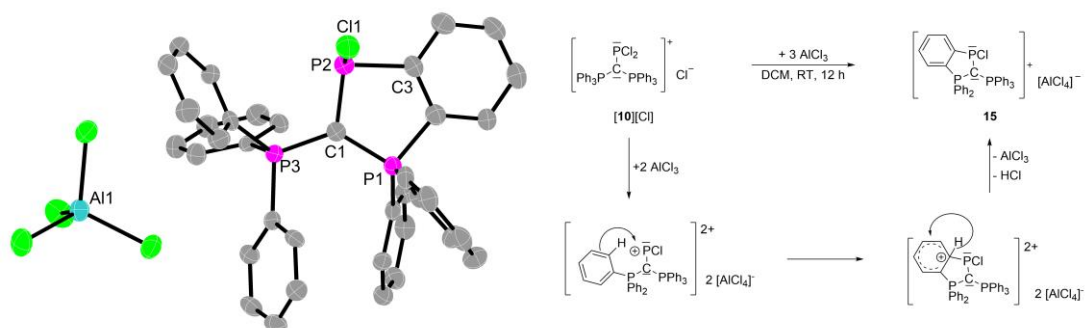
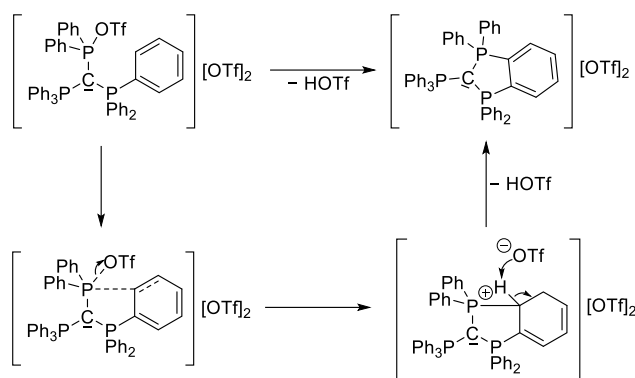


Abbildung 72: Molekülstruktur von 15 (links) und von KNEUSELS postulierter Reaktionsmechanismus (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und enthaltene Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine ähnliche Reaktion am CDP^{Ph} gelang WEIGAND 2017.^[61] In Schema 9 ist der Reaktionsmechanismus dargestellt. Auch WEIGAND postuliert, eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion. WEIGAND geht von einem dikationischen CDP-Komplex aus, der unter vermindertem Druck (10^{-1} mbar) auf $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird.



Schema 9: Von WEIGAND postulierter Mechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion am CDP^{Ph} .^[61]

Durch das Erhitzen und den verminderten Druck wird ein Äq. Trifluormethansulfonsäure aus der Reaktion entfernt. Bei KNEUSELS erfolgte diese Abstraktion am P-Atom durch die Verwendung einer LEWIS-Säure. Die Reaktionswege von WEIGAND und KNEUSELS lassen sich abgesehen von der Methode der Abstraktion des Anions und der damit verbundenen Erzeugung des elektrophilen Zentrums gut vergleichen.

Versuche eine elektrophile aromatische Substitution mittels thermischer Energie analog zu WEIGAND an **10** durchzuführen waren nicht erfolgreich. Bei einem Druck von 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 200 °C ließ sich mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie keine Reaktion feststellen.

Ausgehend von diesem Befund wurde versucht, unter Verwendung von CDP^{cycl} eine ähnliche Verbindung zu **10** zu erhalten. Durch die gehinderte Flexibilität des CDP^{cycl} im Vergleich zum CDP^{Ph} sollte eine intramolekulare Reaktion verhindert werden. Durch eine gehinderte intramolekulare aromatische Substitutionsreaktion lassen sich so voraussichtlich extern zugefügte Aromaten mit dem P-Atom verknüpfen.

Hierzu wurde analog zur Synthese von **10** vorgegangen. Durch diese Reaktion konnte die zu **10** analoge Verbindung mit dem CDP^{cycl} , $[\text{CDP}^{\text{cycl}}-\text{PCl}_2][\text{Cl}]$ (**16**) erhalten werden. Das in Abbildung 73 gezeigte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt

ein vergleichbares Muster bei den Multiplizitäten, Kopplungen und der chemische Verschiebung in den zu erwartenden Bereichen.

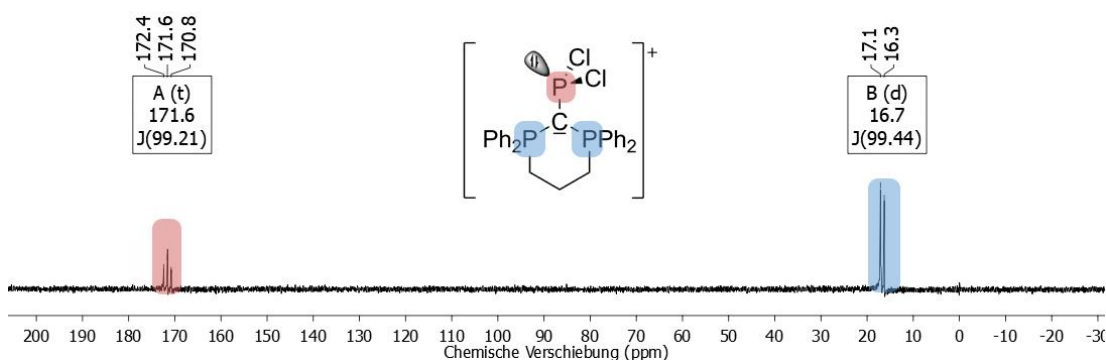


Abbildung 73: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** in CDCl_3 bei 298 K.

Insgesamt weisen die Resonanzsignale im Vergleich zu **10** eine Hochfeldverschiebung auf. Dies ist auf den Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen dem freien CDP^{Ph} ($\delta^{31}\text{P} = -3.6$ ppm) und dem CDP^{cycl} ($\delta^{31}\text{P} = -9$ ppm) zurückzuführen. Durch Lösen in Chloroform und Übersichten mit *n*-Pentan gelang es, Einkristalle von **16**· CHCl_3 zu erhalten und diese mittels Einkristallröntgendiffraktometrie zu untersuchen (vgl. Abbildung 74). **16** kristallisiert hierbei mit einem Molekül Chloroform in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit $Z = 2$. Die Gitterparameter bei $T = 100$ K betragen $a = 17.1510(5)$ Å, $b = 14.2375(6)$ Å, $c = 12.7975(4)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

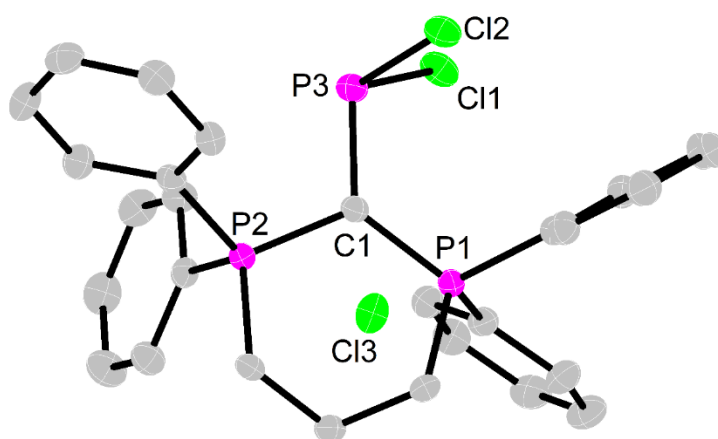
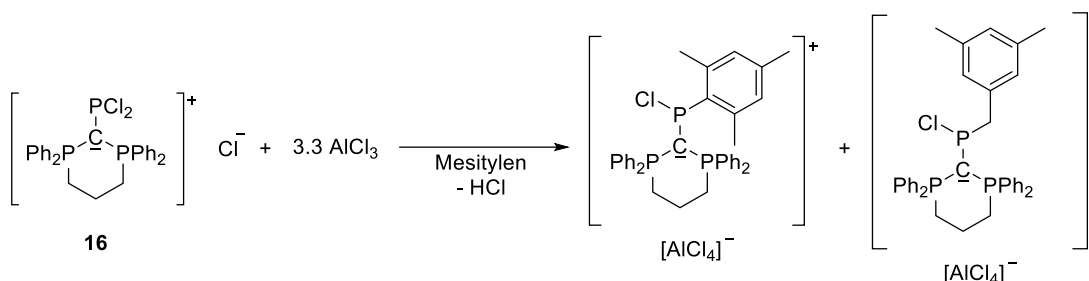


Abbildung 74: Molekülstruktur von **16**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 174.3(3), C1–P2 175.7(3), C1–P3 175.8(3), P3–Cl1 210.46(9), P3–Cl2 208.38(11); P1–C1–P2 119.55(15), C1–P3–Cl1 104.51(9), C1–P3–Cl2 104.60(10) Cl1–P3–Cl2 96.83(4), Σ P3 305.9, Σ C1 359.6.

Die Atomabstände von C1 zu den P-Atomen (P1–P3) sind um ca. 1 pm kleiner als in **10**. Dieses kann auf die Propylenverbrückung zurückgeführt werden, da eine geringere Abschirmung der P-Atome vorliegt, welches ebenso im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in der chemischen Verschiebung zu erkennen ist. Bei der Winkelsumme, den Winkel und den Abständen um P3 lässt sich kein signifikanter Unterschied im Vergleich zu **10** feststellen. Aufgrund dieser sehr guten Vergleichbarkeit mit **10** wurden auch mit **16** Reaktivitätsstudien durchgeführt. Hiermit sollte ähnlich wie in Abschnitt 3.1 untersucht werden, ob durch die Verringerung der Rotationsfreiheitsgrade im CDP eine intramolekulare aromatische Substitution, wie die von KNEUSELS an **10** beobachten konnte, möglich ist. Da sich schon bei Untersuchungen gezeigt hatte, dass es eines chlorierten Lösungsmittels (Dichlormethan oder Chloroform) bedarf, für die Durchführung, wurden die Reaktionsbedingungen dementsprechend gewählt. Allerdings konnte bei den durchgeführten Reaktionen kein Umsatz mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Mit **16** wurden daher erste Versuche unternommen, eine elektrophile aromatische Substitution an einem externen Aromaten durchzuführen. Bei den Untersuchungen wurde wie in Schema 10 gezeigt vorgegangen. Als Aromat wurde Mesitylen gewählt, da es durch die Methylgruppen zwei mögliche Stellen für eine Reaktion gibt. Zum einen kann eine Methylgruppe reagieren, zum anderen ein aromatisches Kohlenstoffatom. Zusätzlich erfahren die aromatischen Kohlenstoffatome durch die Methylsubstituenten eine Aktivierung (+I-Effekt) in Bezug auf eine elektrophile aromatische Substitution.



Schema 10: Erwartetes Reaktionsschema der elektrophilen aromatischen Substitution zwischen **16** und Mesitylen.

Die Reaktion wurde in Mesitylen durchgeführt, um einen großen Überschuss an Mesitylen bereitzustellen. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT über Nacht gerührt. Es bildeten sich zwei Sorten von Feststoffen, ein farbloser und ein orange-roter. Sowohl die Reaktionslösung als auch die beiden Feststoffe wurden mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. In der Lösung ließ sich kein Resonanzsignal detektieren. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der beiden Feststoffe sind in Abbildung 75 dargestellt.

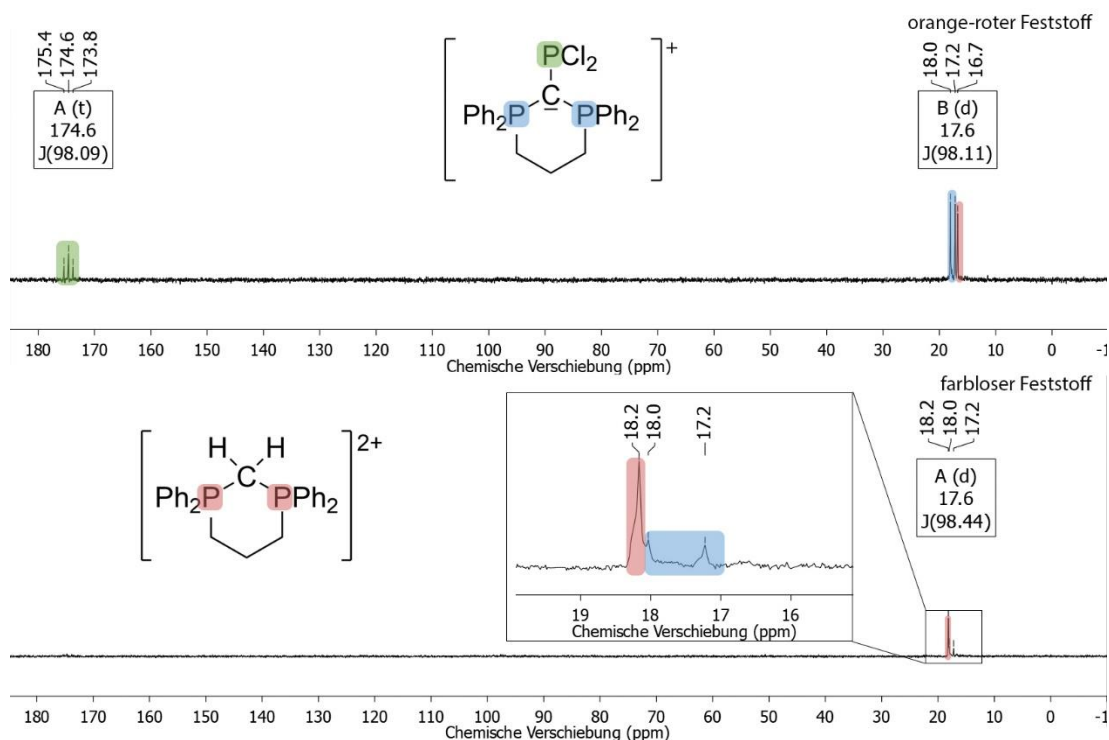


Abbildung 75: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von **16** in Mesitylen mit 3.3. Äq. AlCl_3 . Orange-roter Feststoff (oben) und farbloser Feststoff (unten). Aufgenommen in MeCN-d_3 bei 298K.

Bei dem farblosen Feststoff handelt es sich fast ausschließlich um zweifach protoniertes CDP^{cycl} . Es lassen sich noch Spuren von $[\mathbf{16}]^+$ detektieren. Die Resonanzsignale des orange-roten Feststoffes lassen sich $[\mathbf{16}]^+$ zuordnen. Die unterschiedliche Farbe im Vergleich zu **16** könnte durch einen Anionenaustausch kommen. So besitzt **16** ein Cl^- -Anion. Nach der Umsetzung mit AlCl_3 handelt es sich wahrscheinlich um ein $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion. Dieser Verdacht, genau wie die weiteren Reaktivitäten gegenüber Aromaten, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Vermutlich spielt das verwendete Lösungsmittel eine große Rolle, so dass ein chloriertes Lösungsmittel wie Chloroform oder Dichlormethan verwendet werden muss, ähnlich wie bei der elektrophilen aromatischen Substitution von **10**.

Um den elektronischen Einfluss des P-Atoms auf den CDP-Liganden zu untersuchen, wurden schrittweise die Chloridsubstituenten des Phosphortrichlorids gegen Phenylgruppen ausgetauscht. In Abbildung 76

sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Phosphortrichlorid, Dichloridophenylphosphan und Chloridodiphenylphosphan mit CDP^{cycl} gezeigt. Aufgrund der chemischen Verschiebungen in Kombination mit den Aufspaltungsmustern kann die Bildung von $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-PClPh}][\text{Cl}]$ (**17**) und $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-PPh}_2][\text{Cl}]$ (**18**) bestätigt werden. In den aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lässt sich das zu erwartende Aufspaltungsmuster für das vorliegende A_2X -Spinsystem erkennen. Hierbei spalten die P-Atome des CDP^{cycl} -Liganden zu einem Dublett und das P-Atom, das als Zentralatom fungiert, zu einem Triplet auf. Werden nun die elektronenziehenden Liganden des Zentralatoms entfernt, so ist eine starke Hochfeldverschiebung des zentralen P-Atoms zu beobachten. Die P-Atome des CDP hingegen zeigen so gut wie gar keine Verschiebung.

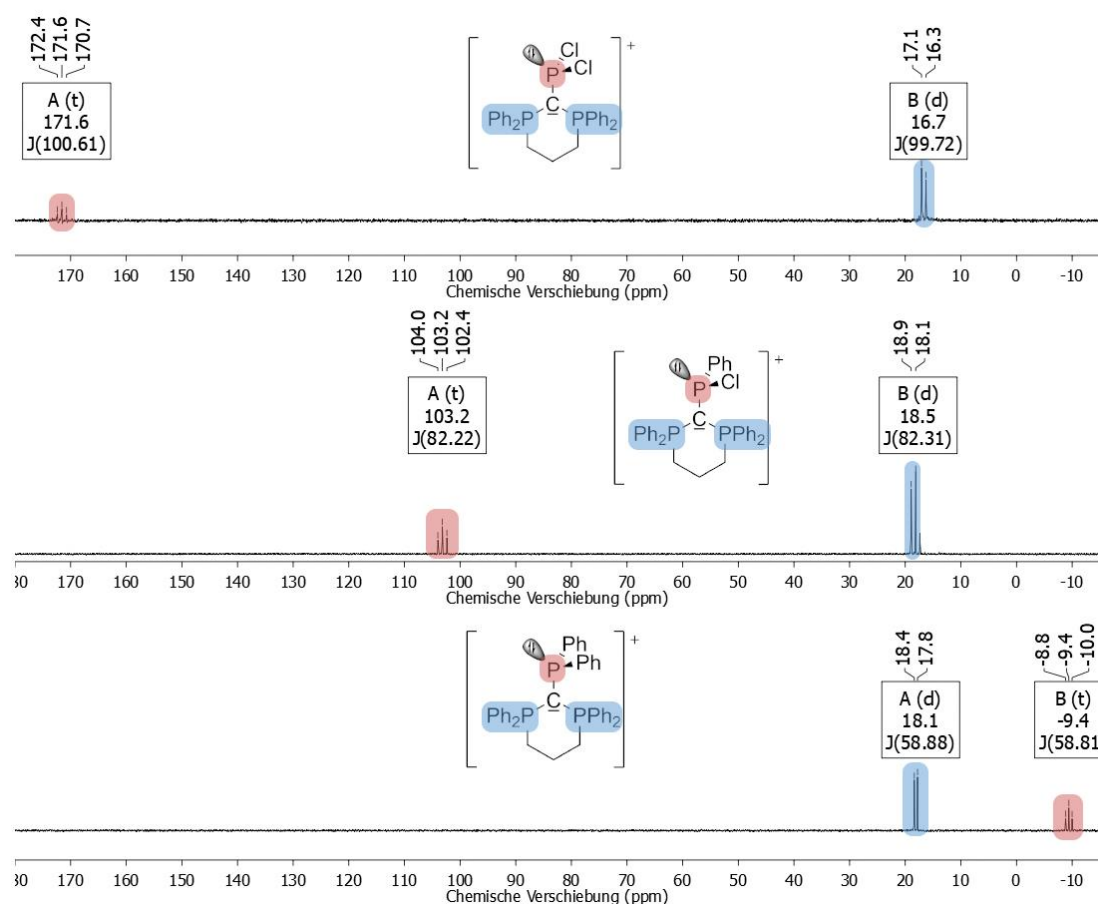


Abbildung 76: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **16** (oben), **17** (mitte) und **18** (unten) in CDCl_3 bei 298 K.

Dieser Befund untermauert die vorherige Interpretation der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aus Abbildung 75. Hier ist keine Hochfeldverschiebung des P3-Atoms zu erkennen. Das spricht gegen eine Substitution.

Die Veränderung der elektronischen Umgebung um das Zentralatom zeigt sich lediglich durch eine deutliche Verkleinerung der Kopplungskonstante.

Die Bildung von **18** konnte mit Hilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Einkristalle konnten aus einer Lösung von **18** in Dichlormethan und langsames Herabsetzen des Löslichkeitsproduktes mit *n*-Pentan erhalten werden. Die Molekülstruktur von **18** im Einkristall ist in Abbildung 77 gezeigt. **18** kristallisiert mit einem Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Gitterparameter bei $T = 100\text{ K}$ betragen $a = 17.3805(8)\text{ \AA}$, $b = 18.1906(8)\text{ \AA}$, $c = 11.7432(6)\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 103.604(4)^\circ$. Die Atomabstände sind im Vergleich zu **16** zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem P-Atomen des CDP um ca. 1 pm kürzer. Auffälliger ist der Unterschied bei dem Atomabstand von C1 und P3, dieser ist in **18** im Vergleich zu **16** um fast 5 pm länger.

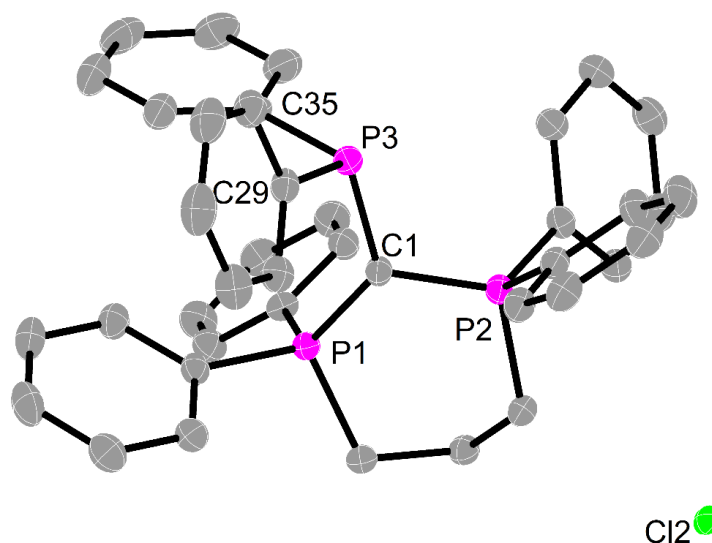


Abbildung 77: Molekülstruktur von **18**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°]: C1–P1 173.58(16), C1–P2 173.65(16), C1–P3 180.02(16), P3–C29 182.70(17), P3–C35 183.61(18), P1–C^{Ph} 180.15–181.03, P2–C^{Ph} 180.76 – 181.05; P1–C1–P2 118.65(9), C1–P3–C29 107.44(8), C1–P3–C35 106.40(7), C29–P3–C35 102.12(8), Σ P3 315.96, Σ C1 358.81.

Die Atomabstände zu den Phenylkohlenstoffatomen liegen mit 183 pm in dem zu erwartenden Bereich. In Tabelle 8 sind die Atomabstände und Bindungswinkel von **10**, **16**, **17** und **18** noch einmal zusammengestellt. Die Werte für **17** stammen hierbei aus DFT-Berechnungen. Hierfür wurden die Atompositionen aus **16** als Ausgangspunkt verwendet. Vor der Berechnung wurde ein Chloridsubstituent durch einen Phenylsubstituenten ausgetauscht. Bei diesem Vergleich lässt sich ein Trend erkennen. Je größer die Substituenten am P3 werden, desto besser lässt sich die Anordnung um P3 als tetraedrisch beschreiben. Die Winkel um P3 vergrößern sich von 96.83(4)° in **16** bis auf 102.12(8)° in **18** und nähern sich so deutlich dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°.

Tabelle 8: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel für die Verbindungen **10**, **16**, **17** (DFT) und **18**. Die Bindungswinkel sind in ° und die Atomabstände in pm angegeben.

	10	16	17 (DFT)	18
C1–P1	176.20(13)	174.3(3)	176.1	173.58(16)
C1–P2	176.48(13)	175.7(3)	176.7	173.65(16)
C1–P3	176.98(13)	175.8(3)	178.9	180.02(16)
P3–Cl	208.94(5) 209.09(5)	210.46(9) 208.38(11)	216.5	–
P3–C^{Ph}	–	–	184.9	182.70(17) 183.61(18)
P1–C1–P2	123.29(7)	119.55(15)	117.9	118.65(9)
Σ C1	359.9	359.57	359.89	358.81
C1–P3–Cl	106.01(5) 104.65(4)	104.51(9) 104.60(10)	106.52	–
C1–P3–C^{Ph}			107.85	107.44(8) 106.40(7)
Cl/C^{Ph}–P3– Cl/C^{Ph}	96.29(2)	96.83(4)	99.41	102.12(8)
Σ P3	306.95	305.94	313.78	315.96

Ebenso sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen. Die Atomabstände und Bindungswinkel liegen im Rahmen der Abweichungen der Methode. Noch ersichtlicher ist dieser Trend, werde die durch DFT ermittelten relativen Energien des HOMO und LUMO verglichen werden (vgl. Abbildung 78). Die relative energetische Lage des HOMO nimmt um ca. 0.415 eV zu, sobald ein Chloridsubstituent durch eine Phenylgruppe ausgetauscht wird. Die relative energetische Lage des LUMO wird hingegen nicht so gleichmäßig angehoben, so ist zwischen **16** und **17** ein Unterschied von 0.168 eV und zwischen **17** und **18** nur noch ein Unterschied von 0.082 eV zu verzeichnen. Das könnte daran liegen, dass bei **16** im Vergleich zu **17** und **18** durch den starken elektronenziehenden Charakter der Chloratome das LUMO teilweise noch an P3 lokalisiert werden kann. Das ist bei **17** und **18** nicht der Fall, hier ist das LUMO ausschließlich am Ligandengerüst lokalisiert. Bei allen drei Verbindungen ist in den DFT-Berechnungen deutlich das freie Elektronenpaar am P3-Atom zu sehen.

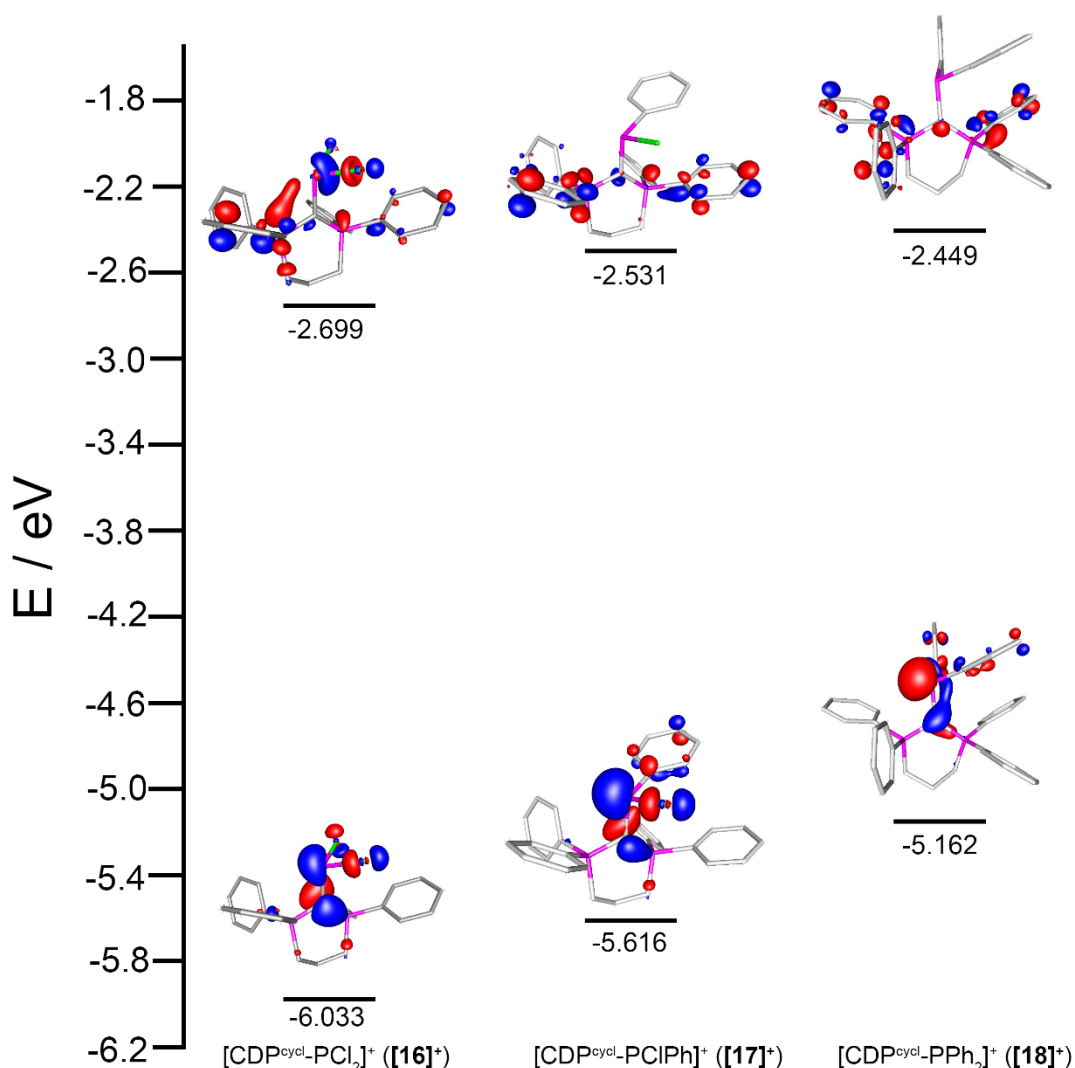


Abbildung 78: Schematische Darstellung der relativen Energien von HOMO und LUMO der Verbindungen 16–18. Die Orbitale sind mit einer Amplitude von 0.06 au gezeichnet.

Die energetische Lücke zwischen dem HOMO und dem LUMO beträgt für [16]⁺ 3.334 eV, für [17]⁺ 3.085 eV und für [18]⁺ 2.173 eV. Die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke spricht generell dafür, dass die Stabilität der Verbindung von [16]⁺ über [17]⁺ bis hinzu [18]⁺ abnimmt.

Ebenso ist zu erkennen, dass der Orbitalkoeffizient des HOMO am P3-Atom zunimmt, je mehr Chloridsubstituenten gegen Phenylsubstituenten ausgetauscht werden. Die Zunahme führt sogar so weit, dass bei gleicher Amplitudendarstellung von 0.06 au eine Überlappung des freien Elektronenpaares zwischen C1 und P3 in [18]⁺ zu erkennen ist. Die relative

Zunahme des Orbitalkoeffizienten, die einhergehend mit einer Zunahme der Elektronendichte ist, stimmt mit den Befunden aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen überein. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird dieser Befund durch eine Verschiebung in Richtung des Hochfeldes angezeigt (vgl. Abbildung 76).

Zusammenfassung

Die von KNEUSELS dargestellten Produkte **10**, **12** und **13** konnten weiterführend charakterisiert werden. Durch die verwendeten Messparameter in der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie konnte jeweils das C_0 detektiert werden. Ebenso konnte durch die Verwendung einer LEWIS-Säure das CDP-Arsen-Salz **11** ($[\text{CDP}^{\text{Ph}}-\text{AsCl}_2][\text{GaCl}_4]$) erhalten und charakterisiert werden. An der Verbindung **13** ($\text{CDP}^{\text{Ph}}-\text{BiCl}_3$) von KNEUSELS konnten ebenfalls ergänzende Untersuchungen durchgeführt werden und zusätzlich die bisher unbekannte Verbindung **14** ($\text{CDP}^{\text{Ph}}-\text{BiCl}(\text{OTf})_2$) erhalten werden.

Ähnlich zu Verbindung **10** von KNEUSELS konnte die Verbindung **16** ($[\text{CDP}^{\text{cycl}}-\text{PCl}_2][\text{Cl}]$) unter Verwendung des CDP^{cycl} erhalten werden. Versuche einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion, analog zu Verbindung **15** von KNEUSELS, an **16** schlugen fehl. Es konnten die Verbindungen **17** ($[\text{CDP}^{\text{cycl}}-\text{PPhCl}][\text{Cl}]$) und **18** ($[\text{CDP}^{\text{cycl}}-\text{PPh}_2][\text{Cl}]$) dargestellt und charakterisiert werden, bei denen ausgehend von **16** sukzessive ein Chloridsubstituent gegen einen Phenylsubstituenten ausgetauscht wurde.

3.4. Elektrosterische Charakterisierung

Wie schon in Kapitel 1.6 gezeigt, gibt es viele Möglichkeiten Liganden elektrosterisch zu charakterisieren. Ziel ist es gewesen, neue und bekannte CDPs mit den aufgezeigten Methoden zu charakterisieren und bestenfalls eine Vergleichbarkeit mit anderen Ligandenklassen, wie den prominenten NHCs oder CAACs, zu erreichen. Bei der sterischen Charakterisierung durch das $\%V_{\text{bur}}$ ist eine Vergleichbarkeit mit sehr vielen Ligandenklassen möglich, da sich dieses aus der Molekülstruktur berechnet und nicht von Bindungslängen oder Bindungsmodi abhängig ist.

3.4.1. Charakterisierung der Donorstärke mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie

Mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie lässt sich die Donorstärke von NHC-Liganden ermitteln. Hierzu muss ein Selenaddukt synthetisiert werden (NHC–Se) und anschließend wird die chemische Verschiebung sowie die Kopplungskonstante der $^1\text{J}_{\text{CSe}}$ Kopplung bestimmt.^[97,98] Diese Methode wurde bisher nicht auf die CDPs übertragen, obwohl es SCHMIDBAUR im Jahre 1982 gelang, CDP^{Ph} mit rotem Selen umzusetzen und somit das Selen-Addukt $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Se}$ darzustellen.^[133] Im Rahmen dieser Arbeit konnten NMR-Studien an diesem Addukt durchgeführt werden. Das erhaltene ^{77}Se -NMR-Spektrum ist in Abbildung 79 gezeigt.

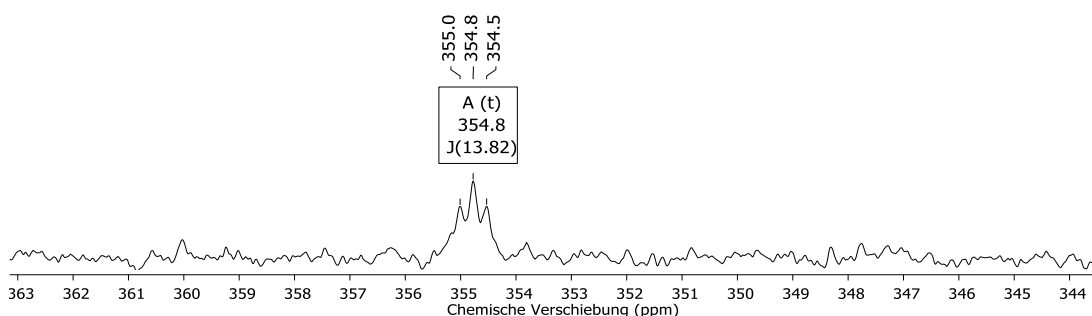


Abbildung 79: ^{77}Se -NMR-Spektrum von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Se}$ in Brombenzol- d_5 bei 298 K.

Der TEP für das CDP^{Ph} liegt bei 2033 cm⁻¹.^[75] In den Veröffentlichungen von GANTER liegen verschiedene NHC–Se-Addukte in dem ⁷⁷Se-NMR-Spektrum in einem chemischen Verschiebungsbereich von ca. 0–270 ppm. Allerdings liegen die TEP-Werte dieser NHC-Liganden bei 2050 und 2052 cm⁻¹, sowie die angegebene ¹J_{CSe}-Kopplung bei 231 Hz.^[97] In Tabelle 9 ist ein Vergleich zwischen dem CDP^{Ph} und einer kleinen Auswahl an NHCs gezeigt.

Tabelle 9: Vergleich der Parameter der ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie und TEP einer Auswahl von NHC-Liganden und CDP^{Ph}.^[97]

Ligand	δ ⁷⁷ Se / ppm	¹ J _{CSe} / Hz	TEP / cm ⁻¹
CDP ^{Ph}	355	1.8	2033
NHC ^{Mes}	35	231	2050
NHC ^{Dipp}	87	-	2052
NHC ^{iPr}	-3	-	2052

Bei genauerer Untersuchung der NHC- (GANTER) und CDP–Se-Addukte (diese Arbeit) fällt ein Unterschied auf, der die große Abweichung der Werte erklären kann. Die von GANTER beobachteten C–Se-Atomabstände in den NHCs liegen zwischen 182 pm und 184 pm. SCHMIDBAUR hingegen beobachtete einen C–Se-Abstand von 199 pm. Dieser große Unterschied spricht für eine höhere Bindungsordnung bei den NHC-Addukten, die durch den π -Akzeptorcharakter der NHCs erklärt werden kann und diese somit eine Doppelbindung (σ -Hinbindung + π -Rückbindung) ausbilden (vgl. Abbildung 80). Das ist durch das besetzte HOMO eines CDPs nicht möglich.



Abbildung 80: Einfachbindung zwischen CDP^{Ph} und Se-Atom (links), Doppelbindung zwischen NHC und Se-Atom (rechts).

Verstärkt wird diese Annahme weiterhin, wenn die Summe der Kovalenzradien der Elemente für eine Doppel- und Einfachbindung herangezogen werden. Für eine C–Se-Doppelbindung liegt diese bei 184 pm und für eine Einfachbindung bei 191 pm.^[123] Weiterführend wurden DFT-Berechnungen durchgeführt. Die berechneten Orbitalkoeffizienten der wichtigsten Grenzorbitale sind in Abbildung 81 dargestellt.

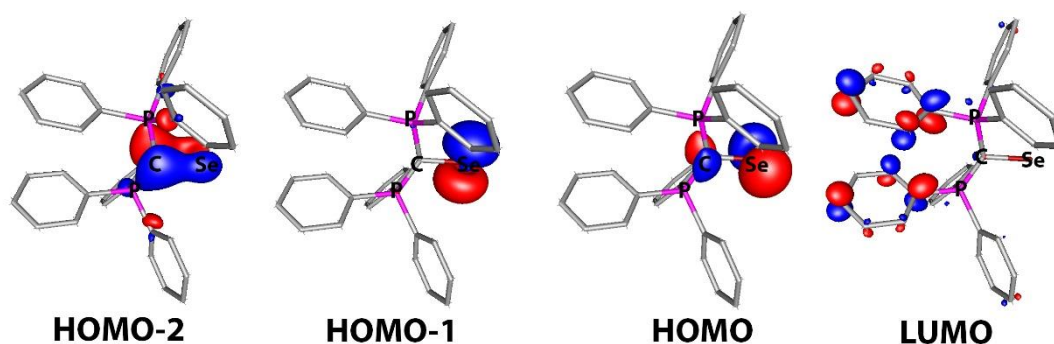


Abbildung 81: Orbitalkoeffizienten von CDP^{Ph}-Se des HOMO-2 (1. v.l.), HOMO-1 (2. v.l.), HOMO, (3. v.l.) und LUMO (4. v.l.). Die Orbitale sind mit einer Amplitude von 0.06 au gezeichnet.

An den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ist gut zu erkennen, dass das zweite freie Elektronenpaar des CDP^{Ph} keine Bindung mit dem Se-Atom eingeht (vgl. HOMO). Eine bindende Wechselwirkung zwischen CDP^{Ph} und dem Se-Atom lässt sich im HOMO-2 erkennen. Das HOMO-1 ist lediglich am Se-Atom lokalisiert, es handelt sich um ein freies Elektronenpaar des Se-Atoms. Das LUMO ist über das Rückgrat der Phenylsubstituenten am CDP^{Ph} lokalisiert.

Nun stellte sich die weitere Frage, ob es denn möglich ist, zumindest die CDPs untereinander mithilfe dieser Methode zu vergleichen, da wir hierbei keinen

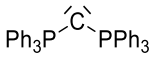
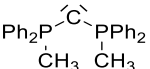
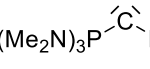
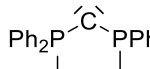
Unterschied in der Bindungsordnung zu erwarten haben. Leider ist es bisher nicht gelungen weitere CDP–Se-Addukte darzustellen. Lediglich PFEIFFER gelang es in seiner Masterarbeit das $\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}$ mit Selen umzusetzen. Allerdings gelang es auch hier nicht das einfache Selenaddukt zu erhalten. Er erhielt ein Triselenid-Addukt, bei dem sich eine Kette aus drei Selenatomen am CDP befand.^[134] Nach diesen Befunden wurde dieser Weg der Charakterisierung nicht weiter verfolgt.

3.4.2. Elektrosterische Charakterisierung mittels TEP und

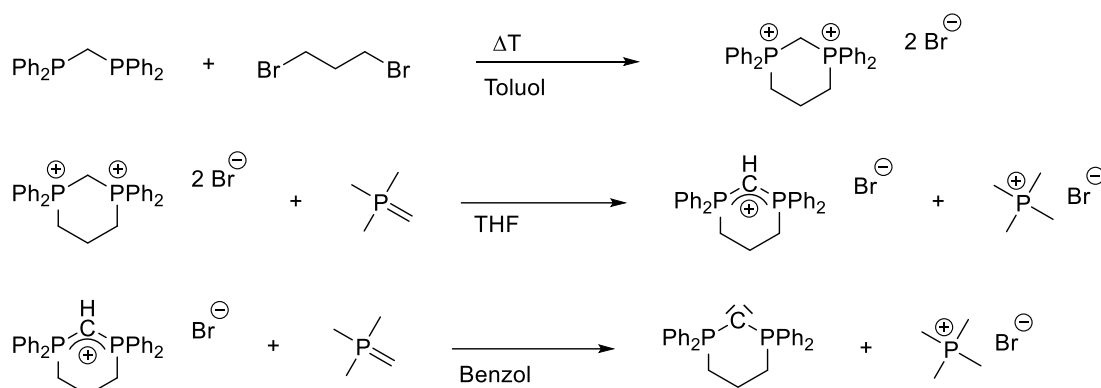
$$\%V_{\text{bur}}$$

Der klassische Weg der elektrosterischen Charakterisierung von Liganden erfolgt für die Sterik durch das $\%V_{\text{bur}}$ und für die Gesamtdonorstärke durch den TEP. In der Literatur sind schon einige CDPs bekannt, die teilweise schon elektrosterisch charakterisiert wurden. In Tabelle 10 sind die literaturbekannten CDP sowie ihre extrinsischen Parameter aufgeführt.

Tabelle 10: Literaturbekannte extrinsische Parameter (TEP und $\%V_{\text{bur}}$) für ausgewählte CDP.

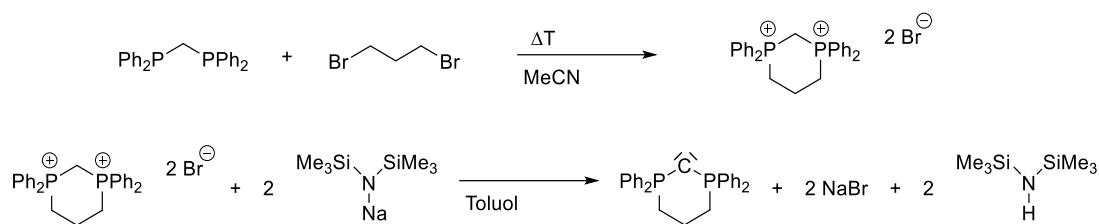
				
TEP / cm⁻¹	2033 ^[135]	2029 ^[135]	–	–
$\%V_{\text{bur}}$	43.4 ^[77,101,102]	–	47.4 ^[134]	–
(¹⁰M–Cl)	(Cu–Cl)		(Au–Cl)	
$\%V_{\text{bur}}$	41.9 ^[135]	35.0 ^[135]	–	–
(Ni(CO)₃)				

Wie zu sehen ist, lässt sich der sterische Anspruch beispielsweise über einen Münzmetallhalogenidkomplex oder aber über den Nickeltricarbonylkomplex bestimmen. Letzteres hat den großen Vorteil, dass aus einer Verbindung beide gewünschten extrinsischen Parameter bestimmt werden können. Zudem fällt auf, dass für das von SCHMIDBAUR 1981 synthetisierte und charakterisierte CDP^{cycl} bisher keine extrinsischen Parameter bekannt sind.^[35] Da der in Abschnitt 3.2 beschriebene Darstellungsweg für neue CDPs nicht zum Erfolg geführt hat, wurde nun versucht, die Synthese des CDP^{cycl} zu optimieren, um so einen neuen, einfacheren Zugang zu CDPs zu erhalten. Die von SCHMIDBAUR beschriebene Synthese ist in Schema 11 dargestellt.



Schema 11: Darstellung des CDP^{cycl} nach SCHMIDBAUR.^[35]

Es wurde die grundlegende Synthesestrategie übernommen, aber der Syntheseweg verändert und optimiert. Während SCHMIDBAUR eine dreistufige Synthesestrategie verfolgte, gelang es die Synthese in zwei Stufen zu vollziehen und insoweit zu optimieren, dass sie nun im Multigrammaßstab durchgeführt werden kann. Die neu entwickelte Syntheseroute ist in Schema 12 gezeigt.

Schema 12: Optimierte Syntheseroute für das CDP^{cycl}.

Vorteil bei der optimierten Syntheseroute ist, dass der erste Reaktionsschritt ohne die Verwendung einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden kann. Durch die Verwendung von Acetonitril in der ersten Stufe fällt das Reaktionsprodukt aufgrund der höheren Polarität erst mit der Bildung des Doppelsalzes aus der Lösung aus. Die Aufreinigung ist sehr simpel: Das [H₂CDP^{cycl}][Br]₂ fällt aus der Reaktionslösung selektiv aus und es reicht das Auswaschen und das anschließende Trocknen unter vermindertem Druck, um dies in hoher Reinheit zu erhalten. Die Deprotonierung von [H₂CDP^{cycl}][Br]₂ wird in nur einem Schritt mit Na(HMDS) als Deprotonierungsreagenz durchgeführt. Auch hier ist der Vorteil, dass die Reaktion selektiv abläuft. Zudem lässt sich das entstehende Natriumbromid aus Toluol einfach abfiltrieren und das Bis(trimethylsilyl)amin sich zusammen mit dem Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernen. Durch den Einsatz eines minimalen Unterschusses an Na(HMDS) verbleibt kein Edukt in der Reaktionslösung zurück, da nicht verbrauchtes [H₂CDP^{cycl}][Br]₂ zusammen mit dem Natriumbromid durch Filtration entfernt wird.

Um nun die extrinsischen Parameter zu ermitteln, wurde zunächst versucht den CDP^{cycl}-AuCl-Komplex darzustellen und Einkristalle für Röntgenbeugungsexperimente zu erhalten. Der Reaktionsverlauf wies leider nicht die gewünschte Selektivität auf. Im Gegensatz zu den für das CDP^{Ph} beschriebenen Reaktionen mit [AuCl(tht)] von VICENTE sind mittels ³¹P{¹H}-

NMR-Spektroskopie keine selektiven Umsetzungen für das CDP^{cycl} zu erkennen (vgl. Abbildung 82).^[41]

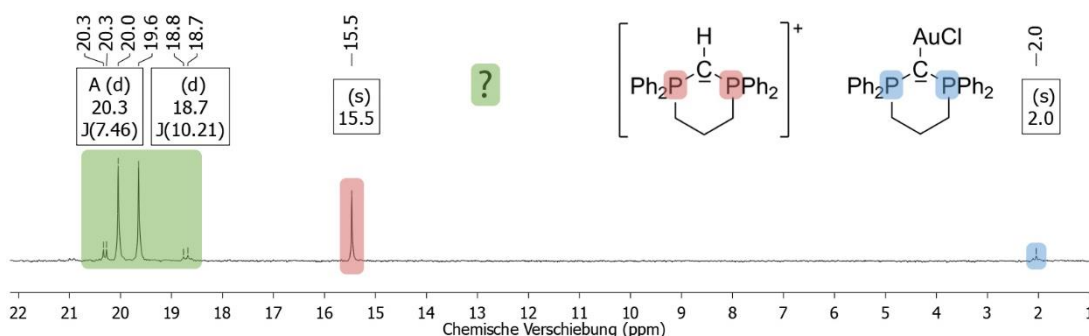
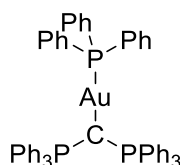
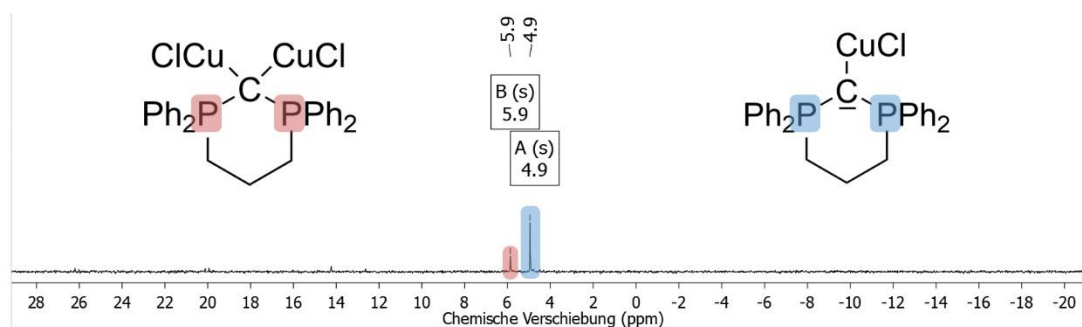


Abbildung 82: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von CDP^{cycl} mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ in THF bei 298 K nach 1 h Reaktionszeit.

Lediglich das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 2.0 ppm deutet auf den $\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--AuCl}$ -Komplex hin. Bei dem Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 15.5 ppm handelt es sich um die einfach protonierte Form des CDP^{cycl} . Für die Resonanzsignale in dem Bereich von 18.5–20.5 ppm konnte leider keine eindeutige Zuordnung erfolgen. Alle Anstrengungen, Einkristalle aus der Reaktionslösung zu isolieren, schlugen fehl. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weiterhin intermolekulare Reaktionen zwischen den $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--AuCl}$ -Molekülen beobachtet. Der von VICENTE beschriebene $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--AuCl}$ -Komplex wurde dargestellt und es wurde versucht Einkristalle zu erhalten, da die Molekülstruktur von VICENTE nicht beschrieben ist. Nach einigen Wochen Lagerung, sei es bei RT oder $-20\text{ }^\circ\text{C}$, wurden Einkristalle erhalten, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet waren. Allerdings stellte sich hierbei heraus, dass es sich nicht um den gewünschten $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--AuCl}$ -Komplex, sondern um einen $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--AuPPh}_3$ -Komplex handelte (vgl. Abbildung 83).

Abbildung 83: Durch intermolekulare Reaktion erhaltener $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AuPPh}_3$ -Komplex.

Da mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie aber vor der Lagerung nur ein Resonanzsignal detektiert werden konnte, dessen chemische Verschiebung mit der von VICENTE beschriebenen übereinstimmte, muss davon ausgegangen werden, dass sich der $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AuCl}$ -Komplex in Lösung langsam zersetzt. Aufgrund dieses Befundes und der unselektiven Umsetzung wurden weitere Umsetzungen mit $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ nicht durchgeführt und es wurden andere Münzmetallhalogenide verwendet. Als vielversprechend stellte sich hierbei die Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid heraus. Wie in Abbildung 84 gezeigt läuft diese Umsetzung relativ selektiv ab.

Abbildung 84: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von CDP^{cycl} mit CuCl in THF bei 298 K.

In dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Resonanzsignale in einem chemischen Verschiebungsbereich zu detektieren, die zu dem gewünschten Komplex passen. Das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 4.9 ppm kann $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-CuCl}]$ zugeordnet werden. Das um 1 ppm tieffeldverschobene Resonanzsignal kann dem Komplex $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-(CuCl)}_2]$

zugeordnet werden. PFEIFFER beobachtete eine Differenz von 2.8 ppm zwischen dem Komplex $[\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}\text{-AuCl}]$ und Komplex $[\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}\text{-(AuCl)}_2]$.^[134] Durch Lösen in Dichlormethan und langsames Herabsetzen des Löslichkeitsproduktes durch die Diffusion mit *n*-Pentan gelang es Einkristalle zu gewinnen. Diese waren leider von außerordentlich schlechter Qualität, so dass zwar die qualitative Aussage getroffen werden kann, dass $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-CuCl}]$ (**19**) entstanden ist, der erhaltene Datensatz allerdings nicht für eine aussagekräftige Strukturdiskussion geeignet ist. Dennoch ist die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper in Abbildung 85 gezeigt sowie die erhaltene sterische Karte aus dem SambVca, die im Rahmen der Berechnung des $\%V_{\text{bur}}$ erhalten wird.

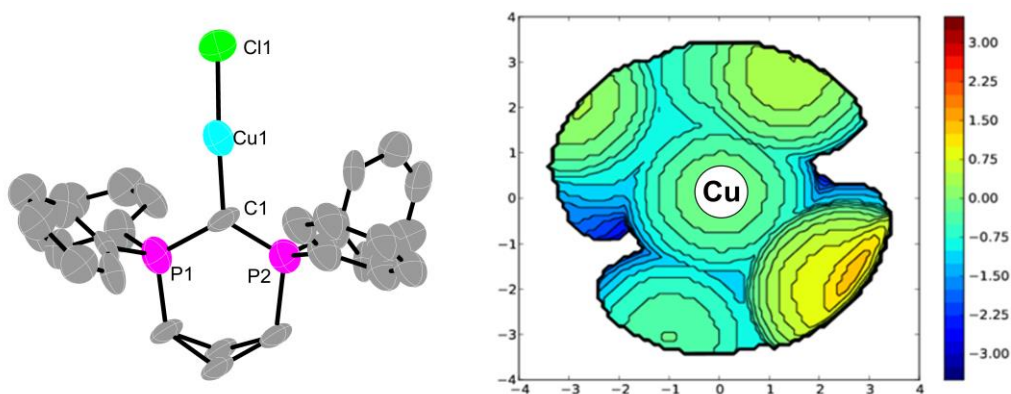


Abbildung 85: Molekülstruktur von **19** im Festkörper (links), sowie die sterische Karte aus dem SambVca 2.0 Online-Tool, $d(\text{C-Cu})$ auf 200 pm normiert (rechts). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Obwohl der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Datensatz nicht für eine Strukturdiskussion ausreichend ist, lässt sich mit dieser trotzdem das $\%V_{\text{bur}}$ bestimmen, da hierfür lediglich die Atompositionen benötigt werden. Bei der vorliegenden Struktur sind die Atompositionen klar zuzuordnen. Bis auf das Kopfatom der Propylenbrücke im Rückgrat sind in dieser Molekülstruktur keine Fehlorderungen zu beobachten. Bei der Betrachtung des $\%V_{\text{bur}}$ wird eine Festkörperkonformation herangezogen, wobei mögliche

Rotationen und Flexibilität nicht berücksichtigt werden. Das %V_{bur} beträgt durch diese Methode 41.7%. Um diesen Wert nun zu verifizieren wurden noch weitere Reaktionen durchgeführt. So wurde CDP_{cycl} mit [Ni(CO)₄] umgesetzt, so dass zum einen der TEP und zum anderen eine weitere Bestimmung des %V_{bur} durchgeführt werden kann. Die Reaktion läuft wie in Abbildung 86 gezeigt selektiv ab. Es kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 3.5 ppm detektiert werden.

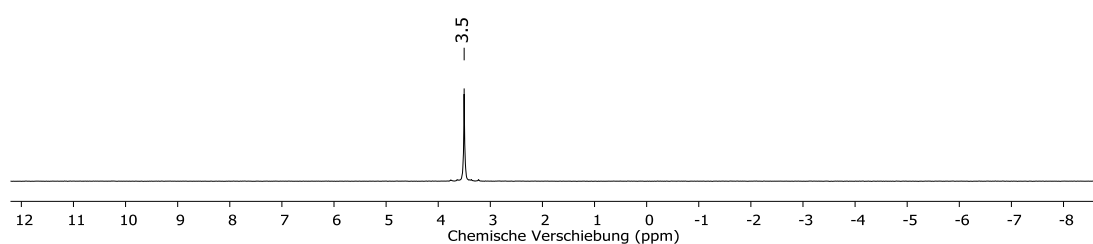


Abbildung 86: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Umsetzung von CDP_{cycl} mit [Ni(CO)₄] in Toluol bei 298 K, nach 12 h Reaktionszeit.

Die chemische Verschiebung von 3.5 ppm spricht für das gewünschte Produkt. Ein Teil der erhaltenen Reaktionslösung wurde mit *n*-Pentan überschichtet, um das Löslichkeitsprodukt langsam herabzusetzen um Einkristalle zu erhalten. Nach einigen Tagen wurden farblose Nadeln erhalten, die für Röntgenbeugungsexperimente geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur der Verbindung **20** ist in Abbildung 87 dargestellt.

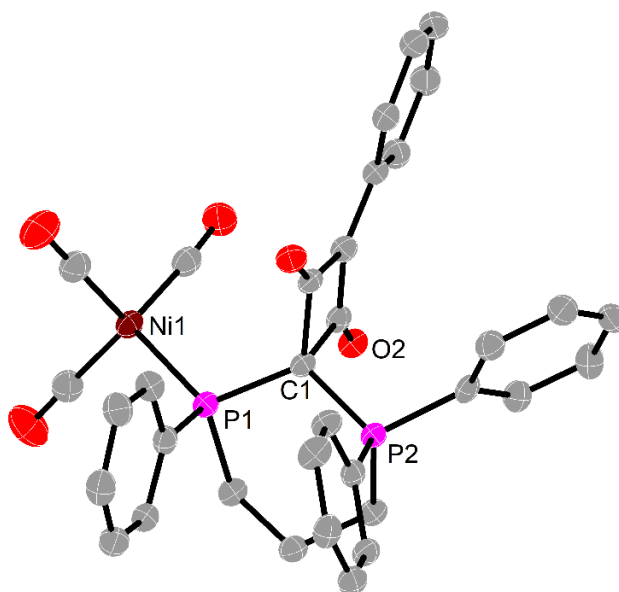


Abbildung 87: Molekülstruktur von 20. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wird nun das in Abbildung 86 gezeigte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und die in Abbildung 87 dargestellte Verbindung verglichen, so fällt auf, dass das NMR nicht zu der gezeigten Struktur passt. Im NMR-Spektrum ist nur ein Resonanzsignal in Form eines Singulett zu sehen. Das erhaltene asymmetrische CDP sollte durch eine $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwei Dubletts aufweisen. Dies zeigt, dass es während der Zeit bei RT zu einer Reaktion gekommen ist. Dies kann durch etwaiges Entweichen von Kohlenstoffmonoxid der Fall sein. Ähnliche Reaktivitäten wurden in der Arbeitsgruppe KUZU schon beobachtet.^[135] Eine Reproduktion dieser Verbindung war bisher allerdings erfolglos. Ähnliche Struktur motive sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Das Strukturmotiv, das am nächsten als Vergleich herangezogen werden kann, ist in Abbildung 88 gezeigt (ASHFELD).^[136]

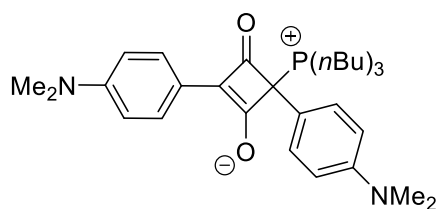


Abbildung 88: Von ASHFELD dargestelltes Zwitterion mit ähnlichem Strukturmotiv.

In Abbildung 89 ist zum Vergleich der beiden Struktur motive ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur gegenübergestellt.

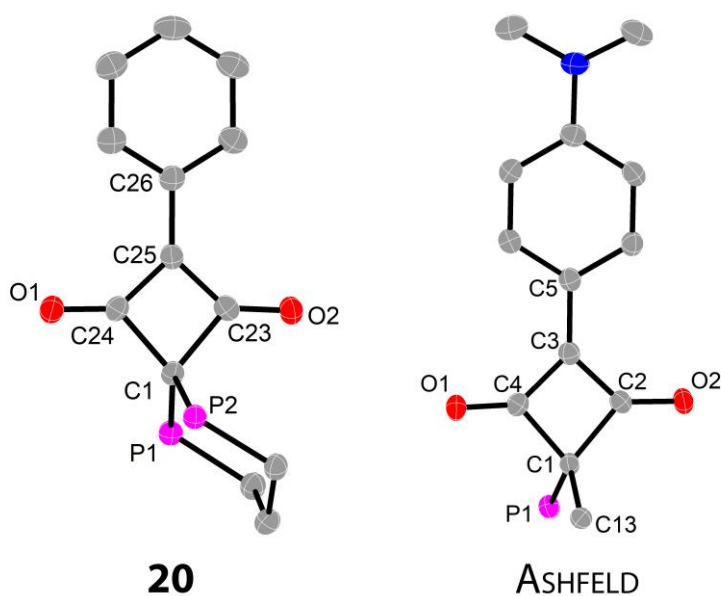


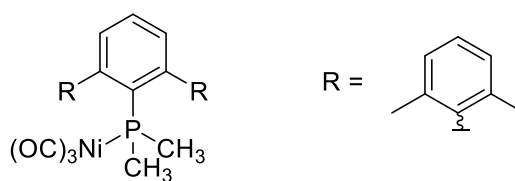
Abbildung 89: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **20** (links) und der Vergleichsstruktur von ASHFELD (rechts).^[136]

Zum besseren Vergleich der Atomabstände sind die zu vergleichenden Abstände in Tabelle 11 nebeneinander aufgetragen.

Tabelle 11: Vergleich der relevanten Atomabstände von **20** und der Verbindung von ASHFELD.

20	d / pm	ASHFELD^[136]	d / pm
C1–P1	185.6(2)	C1–P1	182.6
C1–P2	181.2(2)	C1–C13	151.0
C1–C23	159.1(3)	C1–C2	157.2
C1–C24	159.5(3)	C1–C4	157.5
C23–O2	122.1(3)	C2–O2	123.7
C24–O1	122.7(3)	C4–O1	123.0
C23–C25	141.2(3)	C2–C3	141.2
C24–C25	141.7(3)	C4–C3	141.9
C25–C26	146.0(3)	C3–C5	145.6

Die verglichenen Atomabstände stimmen sehr gut miteinander überein. Ein weiterer Abstand, den es zu untersuchen gilt, ist der Ni1–P1-Abstand. Um diesen zu vergleichen wurde der in Abbildung 90 gezeigte R₃P–Ni(CO)₃-Komplex verwendet.

Abbildung 90: Vergleichsverbindung von CARMONA zum Vergleich des Ni–P-Atomabstands.^[137]

In der Verbindung von CARMONA beträgt der P–Ni-Abstand 224.8 pm.^[137] In **20** beträgt dieser 222.72(6) pm. Die geringe Abweichung von 2 pm lässt sich auf den erhöhten sterischen Anspruch der 2,4-Dimethylphenylgruppe am P-Atom verglichen mit der Phenylgruppe zurückzuführen.

Durch Lagerung der Reaktionslösung bei einer Temperatur von $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten gelbe Stäbchen erhalten werden, die für Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall geeignet waren. Hierbei konnte das gewünschte Produkt $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{-Ni}(\text{CO})_3]$ (**21**) in Toluol erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 91 dargestellt. **21** kristallisiert mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z=1$. Die Gitterparameter bei $T=100\text{ K}$ betragen $a = 21.1382(3)\text{ \AA}$, $b = 31.4897(4)\text{ \AA}$, $c = 9.58900(10)\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ und $\beta = 100.0550(10)^{\circ}$. Die P1/2–C1 Abstände liegen genau wie der P1–C1–P2-Winkel im erwarteten und für andere Strukturen beobachteten Bereich. Das Co ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme: $\sum(\text{C1}) = 359.83^{\circ}$). Das Nickelatom weist eine tetraedrische Koordination auf. Der τ_4' -Parameter beträgt 0.95. In Tabelle 12 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel der bekannten $\text{CDP-Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe zusammengestellt.

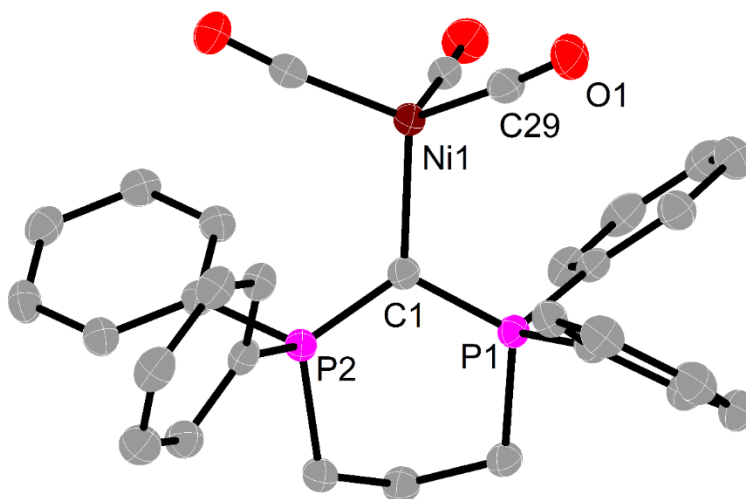


Abbildung 91: Molekülstruktur von **21**. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel $^{\circ}$: C1–P1 167.51(17), C1–P2 168.09(16), C1–Ni1 206.61(15), Ni1–C29 178.5(2), C29–O1 114.8(2), P1–C1–P2 117.19(9), C1–Ni1–C29 110.68(7), $\sum\text{C1}$ 359.83, $\sum\text{Ni1}$ 656.18.

Nahezu alle Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen der anderen CDP-Ni(CO)₃-Komplexe überein. Lediglich der P1–C1–P2-Bindungswinkel stimmt nicht gut überein, liegt aber für das CDP^{cycl} in einem typischen Bereich, da die Verkleinerung des Winkels auf die Einbindung der P–C–P-Einheit in den sechsgliedrigen Ring zurückzuführen ist. Ein weiterer Wert, der sich unterscheidet, ist der C1–Ni1-Abstand. Dieser ist um ca. 4 pm kleiner als im CDP^{Ph} und um ca. 2.5 pm kleiner als im CDP^{Me}. Diese Verkürzung passt in den Trend, dass der C1–Ni1-Atomabstand mit steigender Gesamtdonorstärke abnimmt.

Tabelle 12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -Winkel von **20** und Literaturwerten von CDP^{Ph}–Ni(CO)₃ sowie CDP^{Me}–Ni(CO)₃.

	21	CDP ^{Ph} –Ni(CO) ₃ ^[138]	CDP ^{Me} –Ni(CO) ₃ ^[135]
C1–P1/2	167.51(17)	168.1(3)	168.3(2)
	168.09(16)	167.4(3)	167.3(2)
C1–Ni1	206.61(15)	211.0(3)	209.1(2)
Ni1–CO	178.5(2)	178.2(4)	178.1(3)
	179.29(17)	178.6(4)	178.6(3)
	178.36(19)	179.2(4)	179.7(3)
P1–C1–P2	117.19(9)	124.58(19)	122.3(1)
ΣC1	359.83	359.99	359.77
ΣNi1	656.18	656.43	657.01

Die Verkleinerung des C1–Ni1-Abstandes spricht für eine stärkere Elektronendonierung des C₀. Diese Theorie wird bei Betrachtung der Lage der Carbonylstreckschwingung im IR-Spektrum bestätigt. Diese liegt für **21** bei 2024 cm⁻¹ und für CDP^{Ph}–Ni(CO)₃ bei 2033 cm⁻¹ (CDP^{Me}–Ni(CO)₃: 2029 cm⁻¹).^[135]

Das %V_{bur} beträgt für den CDP^{cycl}–Ni(CO)₃-Komplex **21** 39.9% normiert auf einen Abstand von 200 pm. Das %V_{bur} von **19** (CDP^{cycl}–CuCl) hingegen beträgt 41.7%. Diese Abweichung konnte auch schon zwischen den zwei gleichen Komplexen des CDP^{Ph} beobachtet werden. Beim CDP^{Ph} betrug das %V_{bur} für

den CuCl-Komplex 43.4% und für den Ni(CO)₃-Komplex 41.9%.^[77,101,102,135] In Abbildung 92 sind die beiden sterischen Karten für **19** und **21** abgebildet.

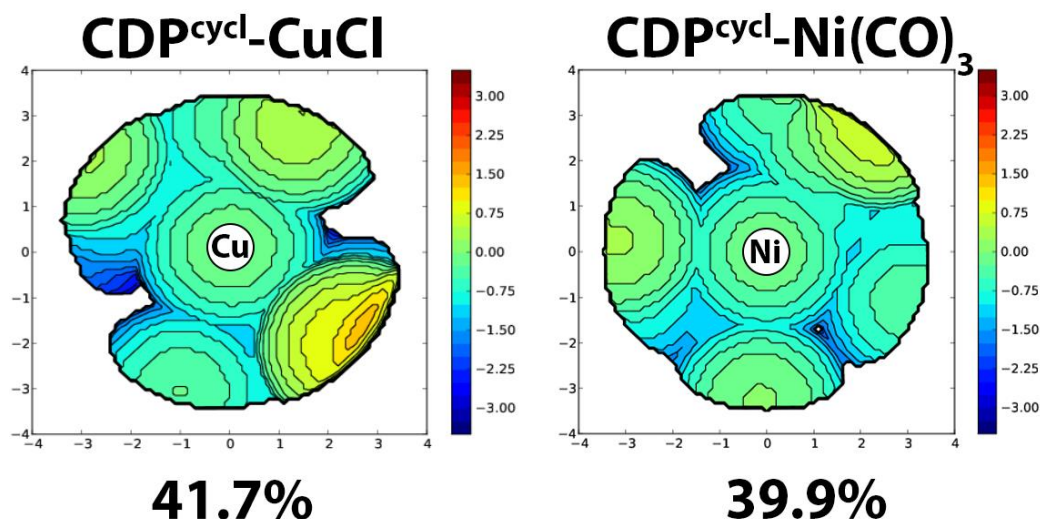


Abbildung 92: sterische Karten des Programmes SambVca für **19** (links) und **21** (rechts).

Die beiden sterischen Karten weisen größere Unterschiede auf. Bei Verbindung **19** ist im unteren rechten Quadranten ein deutliches Hereinragen einer Phenylgruppe in die Sphäre um das Kupferatom zu erkennen. Bei Verbindung **21** ragt im rechten oberen Quadranten auch eine Phenylgruppe in die Sphäre um das Kupferatom. Bei Verbindung **21** ist diese allerdings etwas um die P-C^{Ph}-Achse herausgedreht. Durch diese Drehung lässt sich hauptsächlich der Unterschied in %V_{bur} zwischen **19** und **21** erklären.

Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen war es möglich, dass %V_{bur} und den TEP für CDP^{cycl} zu bestimmen. Wird nun der TEP mit Literaturwerten charakterisierter Phosphine, NHCs und CAACs verglichen, so zeigt **21** von

den CDP den bisher niedrigsten bekannten Wert für den TEP und sollte somit den stärksten Gesamtdonorcharakter besitzen (vgl. Abbildung 93).

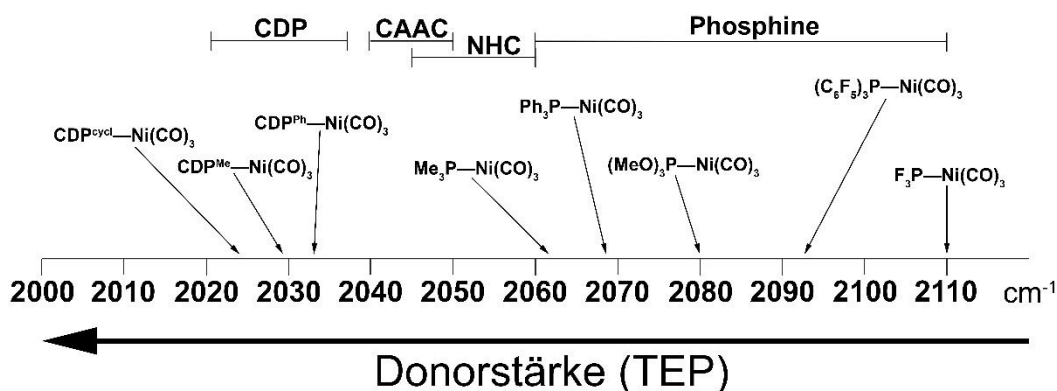
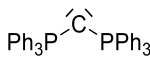
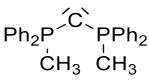
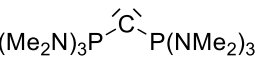
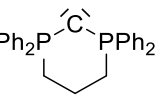


Abbildung 93: Grafische Darstellung der TEP verschiedener Liganden.^[94,95,97,135]

Bei Betrachtung der ergänzten Tabelle der extrinsischen Parameter (vgl. Tabelle 13) zeigt sich, dass der sterische Anspruch des CDP^{cycl} nur leicht geringer als der des CDP^{Ph} ist. Durch die eingeschränkte Rotation um die C₀-P-Achse werden die Phenylgruppen daran gehindert, sich in Richtung des Zentralatoms zu drehen. Beim CDP^{Ph} ist diese Rotation hingegen möglich. Durch die Einschränkung in der Rotation lässt sich der geringe Unterschied im %V_{Bur} zwischen CDP^{Ph} und CDP^{cycl} begründen.

Tabelle 13: Ergänzte Tabelle der extrinsischen Parameter verschiedener Carbodiphosphorane.

				
TEP / cm⁻¹	2033 ^[135]	2029 ^[135]	–	2024
%V_{Bur}	43.4 ^[77,101,102]	–	47.4 ^[134]	41.7
(¹⁰M–Cl)	(Cu–Cl)		(Au–Cl)	(Cu–Cl)
%V_{Bur}	41.9 ^[135]	35.0 ^[135]	–	39.9
(Ni(CO)₃)				

Vergleicht man nun noch die sterischen Karten der in Tabelle 13 verglichenen CDPs, so lässt sich erkennen, welche CDPs ein höheres oder einen niedrigeres $\%V_{\text{bur}}$ besitzt.

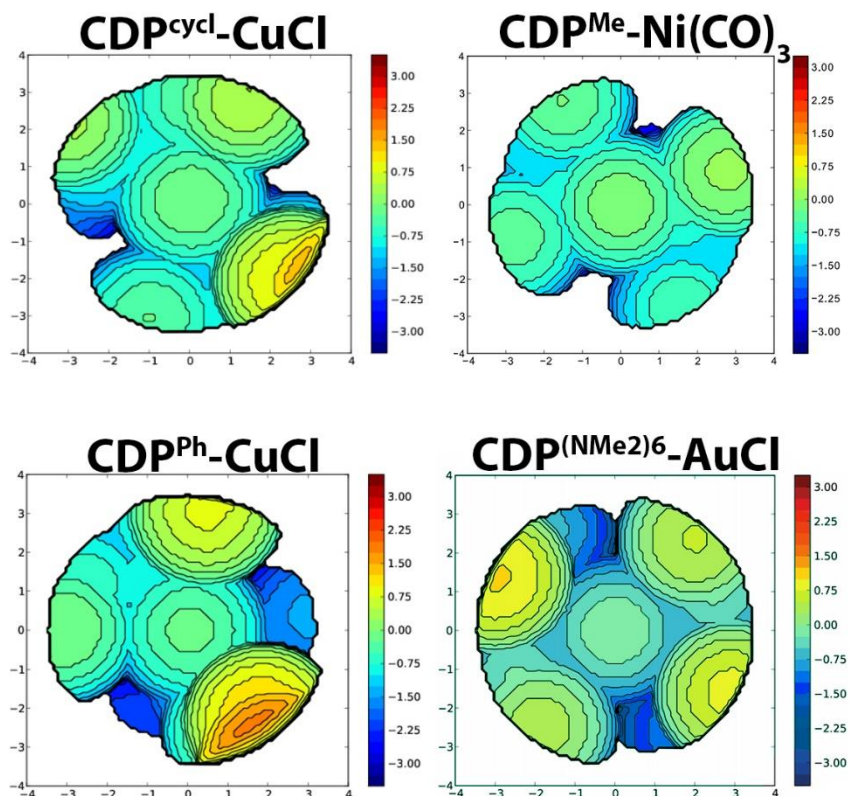


Abbildung 94: Vergleich der sterischen Karten von CDP^{cycl} (oben links), CDP^{Me} (oben rechts), CDP^{Ph} (unten links) und $\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}$ (unten rechts).

Die sterisch anspruchsvollen Dimethylamino-Substituenten des $\text{CDP}^{(\text{NMe}_2)_6}$ ragen in allen vier Quadranten relativ gleichmäßig in die Sphäre um das Metallatom. Bei dem CDP^{Me} hingegen drehen sich die Substituenten so, dass die Methylgruppen in Richtung des Metallatoms zeigen und damit im Verhältnis zum CDP^{Ph} und CDP^{cycl} im direkten Vergleich weniger Platz in der Sphäre beanspruchen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Arbeit sind auf vier unterschiedliche Themenbereiche aufgeteilt.

Im ersten Themenbereich ging es um die Umsetzungen von CDPs mit Hexamethyldisilazanid-Komplexen. Hierbei wurden zum einen CDP^{Ph} und CDP^{cycl} mit $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ umgesetzt und die beiden Komplexe **1** und **2** (vgl. Abbildung 95) konnten erhalten und charakterisiert werden.



Abbildung 95: Komplexe **1** und **2**.

1 wurde zuvor von KNEUSELS dargestellt und die Molekülstruktur mittels Einkristallröntgendiffraktometrie bestimmt.^[103] **1** konnte in dieser Arbeit nun vollständig charakterisiert werden und es wurden weiterführende Untersuchungen mit Kooperationspartnern durchgeführt, um die magnetischen Eigenschaften und die Bindungsverhältnisse zwischen dem C₀-Atom und dem Fe-Atom aufzuklären. Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass es sich bei der Bindung zwischen C₀ und dem Fe-Atom um eine Bindung mit hohem Doppelbindungsanteil handelt. Mit **2** konnte ein weiterer Komplex zwischen einem CDP und $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ erhalten werden und dessen Molekülstruktur aufgeklärt werden. Weitere Untersuchungen magnetischer und theoretischer Art wurden an **2** bisher noch nicht durchgeführt. Somit fehlen Vergleiche zwischen **1** und **2**.

Des Weiteren gelang die erste literaturbekannte Darstellung von CDPs mit Alkalimetallkationen. Durch die Umsetzung mit einem Alkalimetall-HMDS,

einem Metall(II)-HMDS-Salz und zwei Äq. CDP (CDP^{Ph} und CDP^{cycl}) konnten die in Abbildung 96 erhaltenen Komplexe **3–6** erhalten werden.

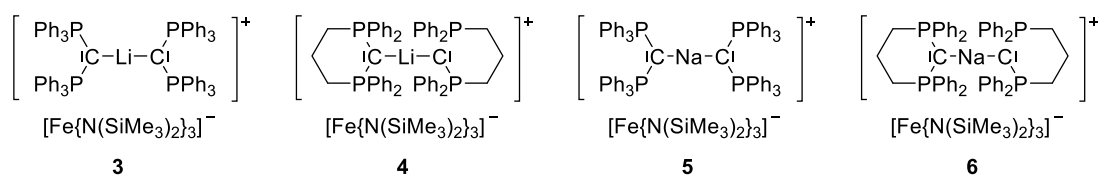


Abbildung 96: Komplexe **3–6**.

In den Komplexen wird das Gruppe-1-Kation von zwei CDP-Liganden komplexiert. Die genauere Betrachtung der Atomabstände sowie das Verhalten in Lösung legen die Vermutung nahe, dass es sich bei den Wechselwirkungen zwischen dem C_0 -Atom und den Alkalimetallkationen um eher schwache kovalente Wechselwirkungen handelt. Untermuert wird diese Vermutung durch mehrere Atomabstände innerhalb der VdW-Radien zwischen den Atomen der Phenylgruppen der CDP-Liganden und dem Alkalimetallkationen. Die hieraus resultierenden Dispersionswechselwirkungen schwächen indirekt die Bindung zwischen C_0 und dem Alkalimetallkation. Dieses wird bei einem Vergleich der CDPs deutlich. Das CDP^{Ph} weist einen größeren Alkalimetall– C_0 -Atomabstand auf als in den Komplexen mit dem CDP^{cycl} . Dafür gibt es bei den Komplexen **3** und **5** mehr Kontakte innerhalb der Summe der VdW-Radien als bei **4** und **6**. Um die Art der Wechselwirkungen zwischen den CDP und dem Alkalimetallkation genau bestimmen zu können, sollten in Zukunft weiterführende quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, damit die einzelnen Anteile der verschiedenen Wechselwirkungen quantifiziert werden können.

Der zweite Themenbereich beschäftigte sich mit der Darstellung neuer Carbodiphosphorane ausgehend vom CDP^{Cl} . Hierbei sollten die neuen CDPs durch eine Methathesereaktion dargestellt werden. Hierzu wurde eine Vielzahl an Substraten getestet. Es gelang die Darstellung der

literaturbekannten CDPs $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ (**8**) und $\text{CDP}^{\text{NEt}_2}$, wobei letzteres nur in seiner protonierten Form (**9**) als Chloridsalz charakterisiert werden konnte (vgl. Abbildung 97).

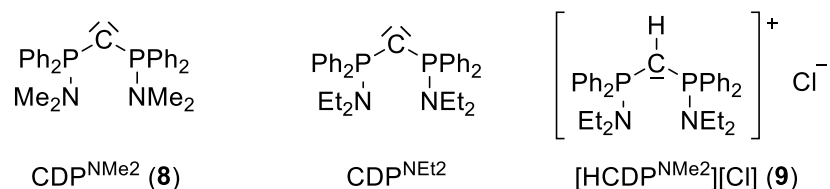


Abbildung 97: $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ (**8**) (links) $\text{CDP}^{\text{NEt}_2}$ (mitte) und $[\text{HCDP}^{\text{NMe}_2}][\text{Cl}]$ (**9**) (rechts).

Hierdurch konnte zwar der Beweis erbracht werden, dass der verfolgte Reaktionsweg funktioniert, dennoch nicht erhofften, einfachen Zugang zu einer Vielzahl an neuen CDPs bietet. Aufgrund dieses Befunds ist es nicht empfehlenswert, diesen Darstellungsweg für neue CDPs weiter zu verfolgen. Es sollte sich auf andere Darstellungswege konzentriert werden, um neuartige CDPs zu synthetisieren.

Der dritte Themenbereich beschäftigte sich, aufbauend auf den Arbeiten von KNEUSELS, mit der Umsetzung von CDPs mit Gruppe-15-Verbindungen. Hierbei synthetisierte KNEUSELS die in Abbildung 98 dargestellten Verbindungen **10**, **12** und **13** und bestimmte ihre Molekülstruktur.

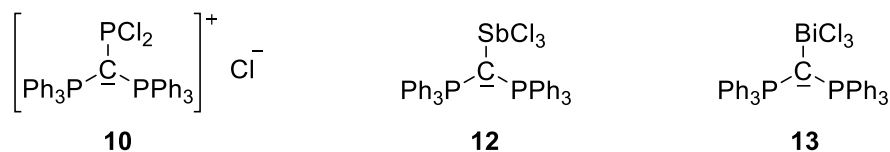


Abbildung 98: Von KNEUSELS dargestellten Verbindungen **10** (links), **12** (mitte) und **13** (rechts).

Für diese Verbindungen konnte die Vervollständigung der Analytik durch umfangreiche NMR-Studien abgeschlossen werden. Zudem gelang es, das in Abbildung 99 dargestellten CDP^{Ph} -Arsen-Addukt **11** zu synthetisieren und

vollständig zu charakterisieren und somit die Reihe der Gruppe 15 Verbindungen des CDP^{Ph} zu vervollständigen.

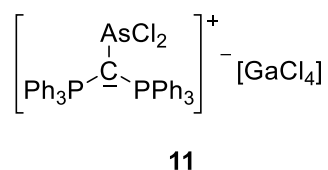


Abbildung 99: Komplex **11**.

Weiterführend wurden die Reaktivitäten von **10** und **13** untersucht. Hierbei konnte der in Abbildung 100 dargestellte Komplex **14**, durch die Umsetzung von **13** mit TMS-OTf, erhalten werden.

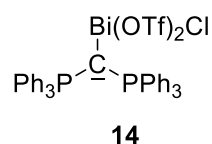
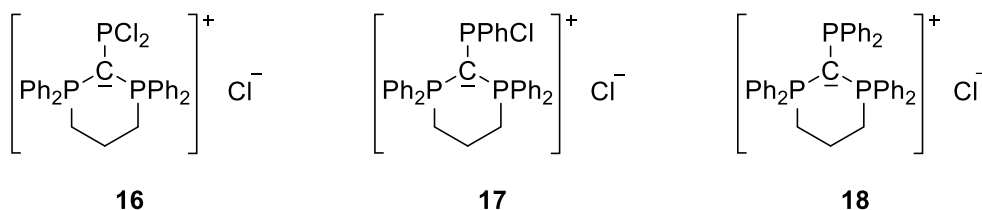


Abbildung 100: Komplex **14**.

Dieser zeigt Anzeichen von unerwartetem Dissoziationsverhalten in Lösung: so lassen erste NMR-Studien vermuten, dass die Trifluormethansulfonatanionen in Lösung frei vorliegen.

Weiter aufbauend auf den Befunden von KNEUSELS und der von ihm gefundenen intramolekularen elektrophilen aromatischen Substitution wurde der zu **10** analoge Komplex **16** mit CDP^{cycl} (vgl. Abbildung 101) dargestellt. Mit **16** wurde, leider bisher vergeblich, versucht intermolekular Aromaten zu einer Substitutionsreaktion zu bringen. Außerdem wurden systematisch Chloridsubstituenten von **16** gegen Phenylgruppen ausgetauscht und die in Abbildung 101 gezeigten Verbindungen **17** und **18** erhalten.

Abbildung 101: Komplexe **16–18**.

Die Komplexe **16–18** konnten mittels NMR-Analytik sowie DFT-Methoden untersucht werden. Hierdurch ließ sich der Einfluss auf die Bindung zwischen CDP^{cycl} und dem P-Atom als Zentralatom zeigen. So nimmt mit die Kopplungskonstante der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung mit sinkender Elektronendichte am zentralen Phosphoratom ab. In den DFT-Rechnungen lässt sich mit steigender Elektronendicht am zentralen P-Atom auch eine relative Zunahme des Orbitalkoeffizienten am C_0 (HOMO) erkennen. Weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten sich auf die elektrophile aromatische Substitution stützen, um so neue Verbindungen zu erzeugen.

Der vierte Teilbereich dieser Arbeit beschäftigte sich mit der elektrosterischen Charakterisierung von CDPs. Hierzu konnte CDP^{cycl} durch die Synthese der in Abbildung 102 dargestellten Komplexe elektrosterisch charakterisiert und mit bekannten CDPs verglichen werden.

Abbildung 102: Verwendete Komplexe **19** (links) und **21** (rechts) für die elektrosterische Charakterisierung von CDP^{cycl} .

Aus diesen zwei Komplexen konnte jeweils das $\%V_{\text{bur}}$ und aus Komplex **21** der TEP bestimmt werden. Das $\%V_{\text{bur}}$ von CDP^{cycl} liegt mit 39.9–41.7% erwartungsgemäß leicht unter dem des CDP^{Ph} (41.9–43.4%). Mit einem TEP

von 2024 cm^{-1} besitzt CDP^{cycl} den niedrigsten TEP (höchste Gesamtdonorstärke) der bisher bekannten CDPs. Generell ist die elektrosterische Charakterisierung eine Methode, die angewendet werden sollte, um neue Liganden zu klassifizieren. Somit lassen sich die Liganden genau für den gewünschten Verwendungszweck auswählen. Zudem ist es möglich, dass es bei der Darstellung der benötigten Komplexe zu unerwartetem Reaktionsverhalten in Form der Bildung von Komplex **20** kommen kann, der in Abbildung 103 gezeigt ist.

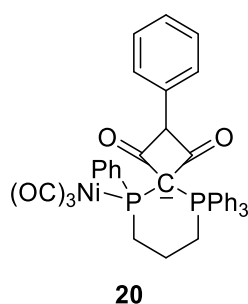


Abbildung 103: Komplex **20**.

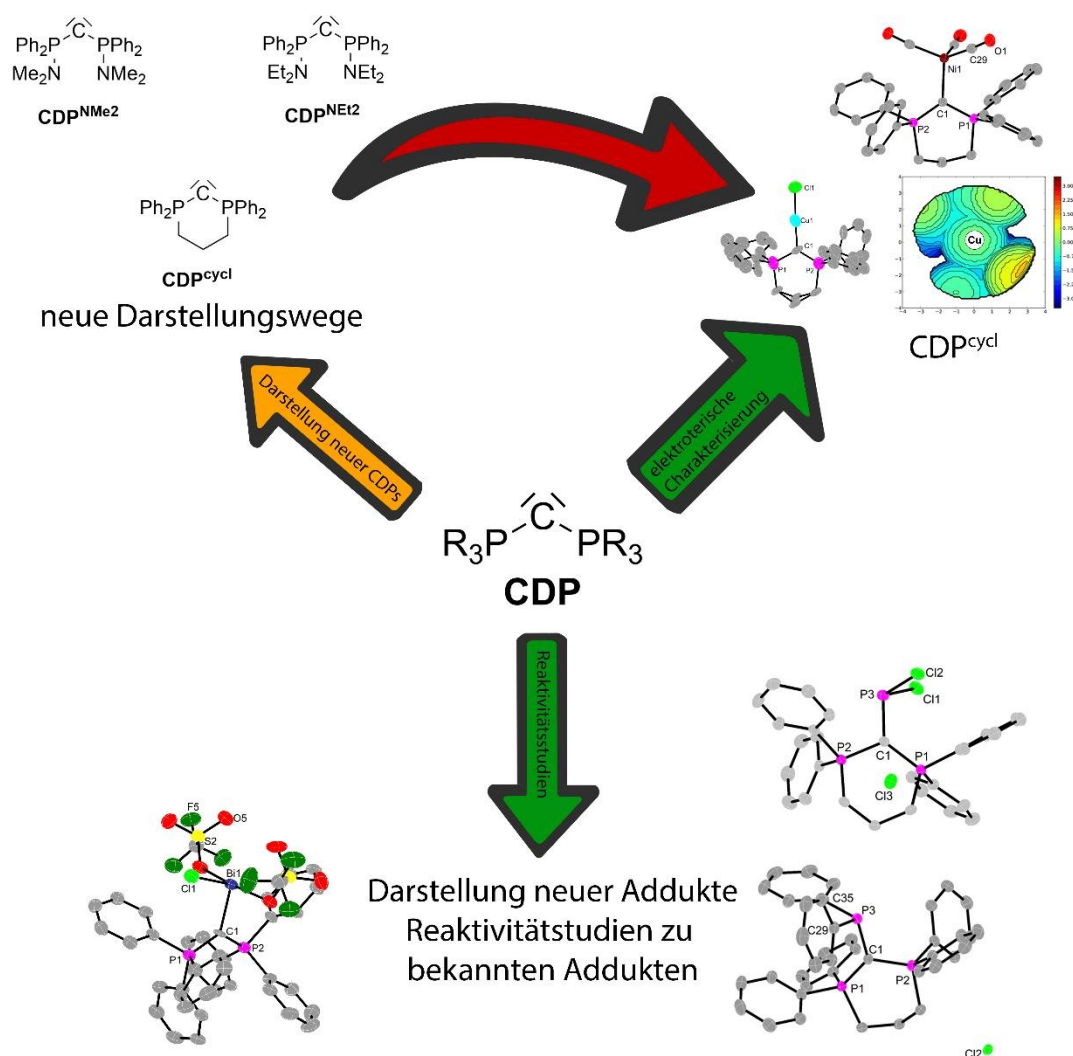


Abbildung 104: Resultate der vorliegenden Arbeit basierend auf der Aufgabenstellung. Die Farbe der Pfeile gibt den Grad des Erfolges wieder: Grün: Erfolg, Gelb: Teilerfolg, Rot: kein Erfolg.

5. Summary and outlook

The results of this work are divided into four parts.

The first part discusses the reactions between CDPs and hexamethyl disilazane complexes. Both CDP^{Ph} and CDP^{cycl} reacted with $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ and the two complexes **1** and **2** (cf. Figure 1) were obtained and characterised.



Figure 1: Complexes **1** and **2**.

1 was synthesized by KNEUSELS and its molecular structure was obtained, but it was not fully characterised. In this work, further investigations were carried out with collaboration partners to clarify the magnetic properties and the bonding situation between the C_0 atom and the Fe atom. The calculations show that the bond of C_0 and the Fe atom is a double bond. With **2**, another complex between a CDP and $[\text{Fe}(\text{HMDS})_2]$ was obtained and its molecular structure could be obtained. No further investigations on the magnetic properties and nature of the C_0 -Fe bond have been carried. These would be of interest because they would allow good comparison to **1** in which the CDP ligand is not sterically fixed in its backbone.

In addition, the first literature known CDP complexes with alkali metal cations could be obtained. By reacting group 1 HMDS complexes with a transition metal(II) HMDS complex and two equivalents of CDPs (CDP^{Ph} and CDP^{cycl}), the complexes **3-6**, as shown in Figure 2, were obtained.

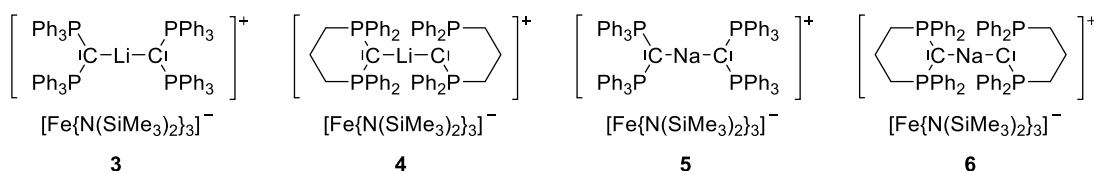


Figure 2: Complexes 3–6.

In these complexes, the group 1 cation is complexed by two CDP ligands. A closer look at the atomic distances, as well as the behaviour in solution, suggests that the interactions between the C_0 atom and the alkali metal cations are rather weak covalent interactions or a mixture of covalent and electrostatic interactions. This assumption is supported by the large number of atomic distances within the VdW radii between the phenyl groups of the CDP ligands and the alkali metal cations. The resulting dispersion interactions indirectly weaken the bond between C_0 and the alkali metal cation. This becomes obvious when comparing the CDPs. CDP^{Ph} has a greater alkali metal C_0 atomic distance than CDP^{cycl} complexes, but there are more contacts within the sum of the VdW radii in complexes **3** and **5** than in complexes **4** and **6**. In order to be able to precisely determine the nature of the interactions between the CDPs and the alkali metal cation, quantum chemical calculations need to be carried out in the future so that the individual proportions of the different interactions can be quantified.

The second part of this thesis dealt with the synthesis of new CDPs based on CDP^{Cl} . Here, the aim was to synthesize new CDPs *via* a metathesis reaction. A large number of substrates were tested for this purpose, but only limited success was achieved. It was possible to reproduce two literature known CDPs $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ (**8**) and $\text{CDP}^{\text{NEt}_2}$, whereby the latter could only be characterised as a chloride salt in its protonated form (**9**) (cf. Figure 3).

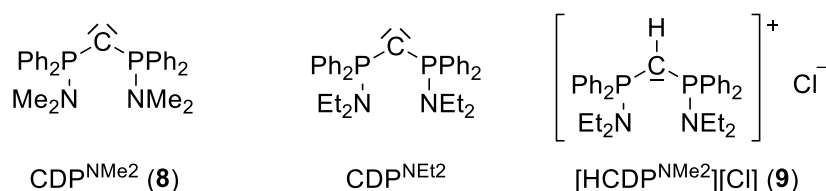


Figure 3: CDP^{NMe2} (8) (left), CDP^{NEt2} (middle), [HCDP^{NEt2}][Cl] (9) (right).

Although this has demonstrated that the reaction pathway pursued works, it does not provide the easy access to a large number of new CDPs that was hoped for. In consequence of this finding, this synthesis should not be pursued further for new CDPs. Other synthesis should be focused on in order to increase the number of CDPs.

The third part of this work, again founded on the previous work from KNEUSELS, dealt with the reaction of CDPs with Group 15 compounds. KNEUSELS synthesised the compounds **10**, **12** and **13** shown in Figure 4 and presented their molecular structure.

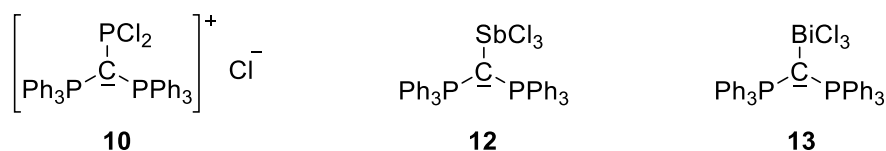
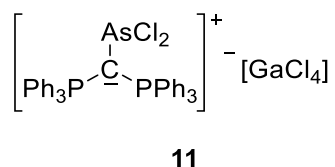
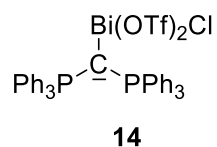


Figure 4: Complexes **10**, **12** and **13** first synthesized by KNEUSELS.

For these compounds, the synthesis was optimised and the analysis was completed by extensive NMR studies. Furthermore, it was possible to obtain and completely characterise the CDP^{Ph} arsenic adduct **11** shown in Figure 5, which was previously unobtainable, thus completing the series of group 15 compounds of CDP^{Ph}.

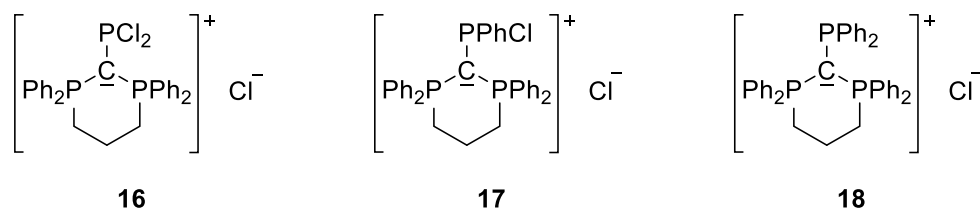
Figure 5: Complex **11**.

The reactivities of **10** and **13** were further investigated leading to the discovery of complex **14** shown in Figure 6.

Figure 6: Complex **14**.

The complex exhibits an interesting dissociation behaviour in solution. First NMR studies suggest that the trifluoromethanesulfonate anions are free in solution.

Based on the findings of KNEUSELS and the intramolecular electrophilic aromatic substitution discovered by KNEUSELS, the complex **16** as an analogue to **10** was presented with CDP^{cycl} (cf. Figure 7). With **16**, a similar reaction was attempted, unfortunately in vain, to react with an aromatic substrate in a intermolecular substitution reaction. Nevertheless, chloride substituents of **16** were systematically exchanged for phenyl groups and the compounds **17** and **18** shown in Figure 7 were obtained.

Figure 7: Complexes **16–18**.

Properties of complexes **16-18** were investigated by NMR analysis as well as DFT methods. The influence on the bond between CDP^{cycl} and the P atom as the central atom could be observed. The coupling constant of the $^2J_{\text{PP}}$ coupling decreases with decreasing electron density at the central P atom. In DFT calculations, a relative increase in the orbital coefficient at the C_0 (HOMO) was observed with increasing electron density at the central phosphorus atom. Further investigations in this area should be aiming to understand the electrophilic aromatic substitution as a pathway to new complexes.

The fourth part of this thesis dealt with the electrosteric characterization of CDPs. For this purpose the CDP^{cycl} could be characterised electrosterically by the synthesis of the complexes shown in Figure 8 and compared to literature known CDPs.



Figure 8: Complexes **19** (left) and **21** (right) used for the electrosteric characterisation of CDP^{cycl} .

From these two complexes it was possible to determine the $\%V_{\text{bur}}$ and from complex **21** from TEP. As expected, the $\%V_{\text{bur}}$ of 39.9-41.7 % of CDP^{cycl} is slightly smaller than for the CDP^{Ph} (41.9-43.4 %). With a TEP of 2024 cm^{-1} CDP^{cycl} has the lowest TEP (highest total donor strength) of CDPs known so far. In general, electrosteric characterisation is a method that holds the potential to be used as a standard characterisation technique to classify new ligands. With the respective results, the ligands can be selected exactly for the desired application. In addition, it is possible that surprising results such as the formation of complex **20** (Figure 9), may occur.

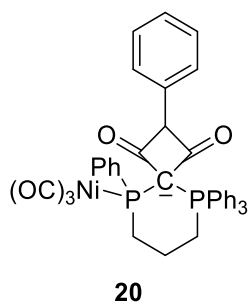


Figure 9: Complex 20.

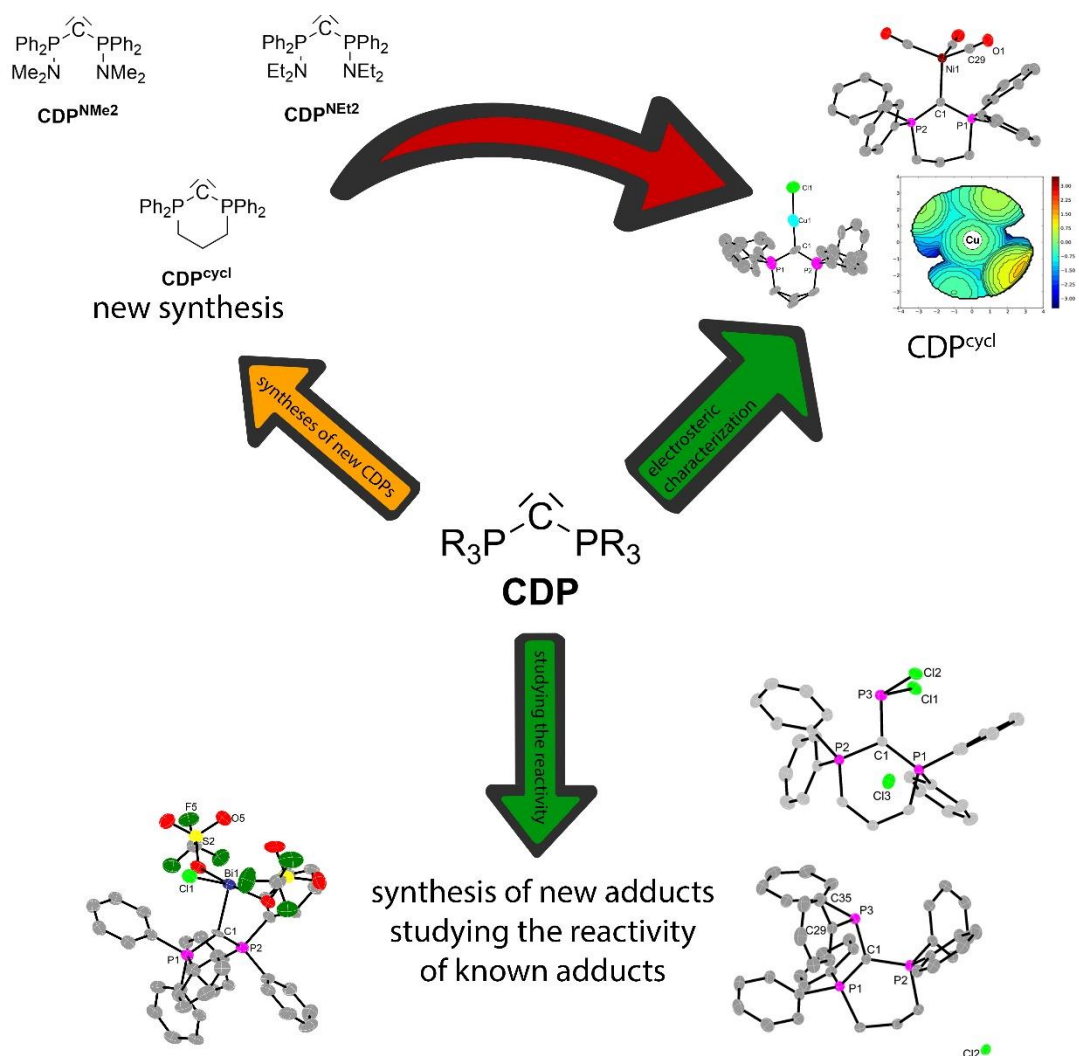


Figure 10: Results of the present work based on the task definition. The colour of the arrows indicates the degree of success: green: success, yellow: partial success, red: no success.

6. Experimenteller Teil

6.1. Methoden

6.1.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Inertgas Atmosphäre unter Verwendung von Argon 5.0 durchgeführt. Hierzu wurden Standard SCHLENK-Techniken verwendet. Das hierfür benötigte Vakuum wurde mittels einer Drehschieberölpumpe der Firma PFEIFFER (Modell: Duo 5M) (Enddruck 10^{-3} mbar) erzeugt. luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden in Handschuhboxen der Firma MBRAUN gelagert und abgewogen. Glasapparaturen wurden vor der Verwendung ausgeheizt.

6.1.2. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, absolutiert um sicherzustellen, dass sich weder Wasser noch Sauerstoff in ihnen befindet. Hierzu wurden die Lösungsmittel über einem Trockenmittel mindestens fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert. Toluol wurde über SOLVONA® zum Sieden erhitzt und destilliert. Für THF und *n*-Hexan wurde Natrium und für *n*-Pentan sowie Diethylether eine Natrium/Kalium-Legierung verwendet. Für Acetonitril und Dichlormethan wurde Calciumhydrid verwendet und für Chloroform *di*-Phosphorpentoxid. Für alle weitere Lösungsmittel wurden literaturbekannte Verfahren verwendet.^[139] Verwendetes Wasser wurde vorher durch Rühren im Vakuum von Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt.

6.2. Analytische Methoden

6.2.1. Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von der Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs der Philipps-Universität Marburg

aufgenommen. Die ESI-Massenspektren wurden an einem *Finnigan LTQ-FT ultra mass spectrometer* der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC gemessen. Die LIFDI-Massenspektren wurden an einem *AccuTOF GCv* der Firma JEOL gemessen.

6.2.2. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem *CHN(S)-Analysator vario MICRO CUBE* der Firma ELEMENTAR von der Abteilung für Elementanalytik des Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

6.2.3. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf verschiedenen Geräten der Firma BRUKER gemessen. Zur Messung standen folgende Geräte zur Verfügung: *AV III HD 250 MHz* (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), *AV II 300 MHz* (^1H , ^{13}C , ^{13}C -APT), *AV II 300 MHz*, (^{31}P), *AV III HD 300 MHz* (^{19}F , ^{31}P , ^7Li , ^{13}C , ^{77}Se , vT $-80\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$), *AV III 500 MHz* (^1H , ^{13}C , ^{13}C -APT, ^{19}F , ^{31}P , ^7Li , ^{77}Se , vT $-20\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$), *AV III HD 500 MHz* (^{19}F , ^{31}P , ^7Li , ^{77}Se , vT $-80\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$). Die Aufnahme der Spektren erfolgte zum Teil in der Automation, zum anderen Teil durch die Serviceabteilung NMR-Spektroskopie des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durch Frau C. Mischke. Die chemische Verschiebung δ der Kernresonanzspektren ist relativ zu folgenden externen Standards angegeben: Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P), Dimethylselenid (^{77}Se). Die ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf die restprotonen Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel nach Literaturangaben kalibriert.^[140] Die Spinmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett), vd (virtuelles Dublett), vt (virtuelles Triplett). Die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben. Die Auswertung erfolgte mit der Software MestReNova in der Version 9.0.1-13254.

6.2.4. Infrarotspektroskopie

Die IR Spektren wurden auf einem *Alpha FT-IR* der Firma BRUKER mit einem *diamond ATR* Probenkopf in einem Bereich von 500 – 4000 cm^{-1} aufgenommen. Das IR-Spektrometer befand sich in einer Glovebox. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit der Software *OPUS* in der Version 7.2.

6.2.5. μ -RFA Analysen

Die Messung der μ -RFA-Spektren erfolgte an einem *Tornado M4* der Firma BRUKER, welches sich in einer Glovebox befindet. Die Messungen sowie die Auswertung wurden von Bertram Peters aus dem Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen durchgeführt.

6.2.6. Superconducting-Quantum-Interference-Device-Analyse

Die Magnetischen Messungen erfolgten durch A. EICHHÖFER (KIT Karlsruhe) an einem *MPMS-III* von QUANTUM DESIGN. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K in einem homogenen externen Magnetfeld von 0.1 T.

6.2.7. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in versiegelten Glasröhrchen an einem *Instruments KSP1N* der Firma KRÜSS.

6.2.8. Quantenchemische Methoden

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programmsystem *Turbomole* in der Version 7.1.1. eigenständig, sofern nicht anders im Text angegeben, durchgeführt.^[141] Es wurde das BECKE-PERDEW-86-(BP86)-Funktional^[115,116] mit dhf-TZVP-Basisätzen^[117,118] mit entsprechenden Auxiliärbasen^[142] und effektiven Kernpotentialen^[143] für Bismut verwendet. Die Verifizierung eines Minima auf der Energiehyperfläche wurde durch die

analytische Berechnung der zweiten Ableitung (AOFORCE)^[144] für ungeladene Moleküle durchgeführt. Für geladene Moleküle wurde der numerische (NUMFORCE)^[145,146] Ansatz zur Verifikation benutzt. Gegenionen wurden mittels COSMO^[147] simuliert, hierbei wurden die Standardparameter verwendet. Die Darstellung der MOs erfolgte mit der Software MOLDEN in der Version 6.2.^[148]

Als Ausgangskoordinaten der Atompositionen wurde die aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen und verfeinerten Atompositionen verwendet. Zu Verringerung des Rechenaufwandes wurden bei den durchgeführten Rechnungen in der Kristallstruktur enthaltene Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.

6.2.9. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung der Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgte mittels Diffraktometern der Firma STOE (*IPDS-2*, *IPDS-2t*, *StadiVari*). Die Messungen erfolgten bei 100 K unter Verwendung von MoK α -Strahlung (*IPDS2*, *IPDS-2t*) und CuK α -Strahlung (*StadiVari*). Weitere Angaben hierzu befinden sich in Abschnitt 10.1.

8.3. Durchgeführte Reaktionen

8.3.1. Darstellung von Carbodiphosphoranen

Darstellung von $[\text{H}_2\text{CDP}^{\text{cycl}}][\text{Br}]_2$

Bis(diphenylphosphino)methan (5.0 g, 13 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Acetonitril (75 mL) gegeben und mit 1,3-Dibrompropan (1.3 mL, 13 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der erhaltene farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit *n*-Pentan (3x 10 mL) gewaschen und anschließen *in vacuo* getrocknet. $[\text{H}_2\text{CDP}^{\text{cycl}}][\text{Br}]_2$ wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.64 g (9.6 mmol, 74%). **^1H -NMR:** (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.3 (4H, m, Ph^{para}), 7.6 (8H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 7.5 (8H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 6.8 (2H, s, CH_2), 4.2 (4H, s, CH_2), 2.8 (2H, s, CH_2) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:** (121 MHz, CDCl_3): δ = 16.56 (s, PCP) ppm.

Darstellung von CDP^{cycl}

$[\text{H}_2\text{CDP}^{\text{cycl}}][\text{Br}]_2$ (0.8 g, 1.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Toluol (20 mL) suspendiert und Na(HMDS) (0.5 g, 2.7 mmol, 2 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h bei RT gerührt. Der entstandene gelb-weiße Niederschlag wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* aus dem gelben Filtrat entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit kaltem Toluol (2x 5 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. CDP^{cycl} wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.21 g (0.5 mmol, 35%). **^1H -NMR:** (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.9 (4H, m, Ph^{para}), 6.9 (8H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 6.8 (8H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 1.9 (4H, s, CH_2), 1.8 (2H, s, CH_2) ppm. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:** (121 MHz, C_6D_6): δ = -9.27 (s, PCP) ppm. **HRMS (ESI(+)):** *m/z* berechnet: 425.1583 $[\text{HCDP}^{\text{cycl}}]^+$; gefunden: 425.1596.

Darstellung von CDP^{Ph}

[Chlorido(triphenylphosphoranylidene)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (4.5 g, 7.41 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Toluol (40 mL) suspendiert und Tris(dimethylamino)phosphan (1.21 g, 1.35 mL, 7.41 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich gelb und es entstand ein brauner Niederschlag. Der entstandene Niederschlag wurde bei siedendem Lösungsmittel filtriert. Das Filtrat wurde für 12 h bei -24 °C gelagert, es entstand ein kristalliner gelber Feststoff. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und *in vacuo* getrocknet. CDP^{Ph} konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 2.7 g (5.0 mmol, 67%). **³¹P{¹H}-NMR:** (121 MHz, Toluol): $\delta = -3.6$ (s, PCP) ppm.

Darstellung von CDP^{Cl}

Bis(diphenylphosphino)(trimethylsilyl)methan (4.6 g, 10.0 mmol 1.0 Äq) wird in DCM (15 mL) gelöst und Tetrachlormethan (2.92 mL, 30.2 mmol, 3.0 Äq) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 50 min bei RT gerührt. Die entstandene braune Lösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt, bis schlagartig ein gelber Feststoff ausfällt. *n*-Pentan (40 mL) wurde zur Vervollständigung der Fällung hinzugegeben. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde *in vacuo* getrocknet und CDP^{Cl} wurde als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.8 g (8.3 mmol, 83%). **¹H-NMR:** (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.04$ (12 H, m, Ph^{meta/para}), 8.18 (8 H, m, Ph^{ortho}) ppm. **¹³C-NMR:** (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 128.1$ (s, Ph^{para}), 130.9 (vt, Ph^{meta}), 131.8 (vt, Ph^{ortho}) ppm. **³¹P-NMR:** (121 MHz, C₆D₆): $\delta = 23.5$ (s, PCP) ppm.

8.3.2. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Hexamethyldisilazanid-Komplexen

Darstellung von $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (1)

CDP^{Ph} (150 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Toluol (12 mL) suspendiert und eine Lösung von $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (105.3 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (12 mL) hinzugegeben. Nachdem sich das CDP^{Ph} vollständig gelöst hatte wurde die hellgrüne Reaktionslösung für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Magnetrührfisch wurde entfernt und die Reaktionslösung mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet und anschließend bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]\cdot\text{Toluol}$ wurde in Form hellgrüner Kristalle erhalten.

Ausbeute: 146 mg (0.13 mmol, 52%). **^1H -NMR:** (300 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 5.18$ (br s, 12 H, $\text{Ph}^{\text{ortho/para}}$), 4.83 (br s, 6 H, Ph^{meta}), 3.28 (br s, 12 H, $\text{Ph}^{\text{ortho/para}}$), -2.27 (br, 36 H, SiCH_3) ppm. **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Si}_4$: C 66.90, H 7.42, N 2.79; gefunden: C 66.72, H 6.84, N 2.38. **IR:** $\tilde{\nu} = 3051\text{vw}$, 2961vw , 2945vw , 2895vw , 1587vw , 1481vw , 1435m , 1358vw , 1308vw , 1252m , 1236m , 1182vw , 1094s , 1040m , 1020s , 997m , 949ss , 887m , 843s , 822s , 777s , 739vs , 692vs , 665s , 617w , 561w , 444w cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (2)

CDP^{cycl} (150 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) werden in Toluol (10 mL) gelöst und eine Lösung von $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (139 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) hinzugegeben. Die grün-braune Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde *in vacuo* auf 10 mL eingengt und mit *n*-Pentan (20 mL) überschichtet und bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einigen Tagen konnte **2** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (121.5 MHz, Toluol): $\delta = 24.2$ (br, s) ppm.

Darstellung von $[\{\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Li-CDP}^{\text{Ph}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ (3)

CDP^{Ph} (311 mg, 0.58 mmol, 2.0 Äq.) und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (48 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äq.) wurden vorgelegt und in Toluol (15 mL) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (109 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (5 mL) gegeben. Das hellgrüne Reaktionsgemisch wurde für weitere 12 h bei RT gerührt und färbte sich im Laufe der Zeit gelb. Die Reaktionslösung wurde mit *n*-Hexan (20 mL) überschichtet. $[\{\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Li-CDP}^{\text{Ph}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ kristallisierte in Form farbloser Nadeln neben gelben Blöcken (CDP^{Ph}) in einem Verhältnis von 1:1. $[\{\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-Li-CDP}^{\text{Ph}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ konnte nach manueller Separation der Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 209 mg (0.12 mmol, 40%). **^{31}P -NMR:** (202 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.6$ (s, PCP) ppm. **^7Li -NMR:** (194 MHz, C_7D_8): $\delta = 1.7$ (br s) ppm. **HRMS (ESI(-)):** m/z berechnet: 536.2288 $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^-$; gefunden: 536.2291. **Schmelzpunkt:** 173 °C. **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{FeN}_3\text{LiP}_4\text{Si}_6$: C 69.12, H 7.25, N 2.5; gefunden: C 68.48, H 7.18, N 2.49. **IR:** $\tilde{\nu} = 3055\text{w}, 2943\text{w}, 2891\text{w}, 1587\text{w}, 1480\text{m}, 1434\text{w}, 1308\text{w}, 1235\text{m}, 1207\text{m}, 1189\text{m}, 1168\text{s}, 1168\text{s}, 1098\text{m}, 1027\text{w}, 979\text{w}, 865\text{m}, 824\text{s}, 778\text{m}, 742\text{s}, 733\text{s}, 706\text{s}, 690\text{s}, 657\text{s}, 617\text{w}, 572\text{w}, 514\text{s}, 498\text{s}, 462\text{m cm}^{-1}$.

Darstellung von $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Li--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ (4)

CDP^{Ph} (200 mg, 0.47 mmol, 2.0 Äq.) und $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (39.3 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) wurden vorgelegt und in Toluol (10 mL) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (88.5 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) gegeben. Die orangene Reaktionslösung wurde für weitere 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit *n*-Pentan (20 mL) überschichtet. $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Li--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ kristallisierte in Form farbloser Nadeln neben gelben Nadeln (CDP^{cycl}) in einem 1,2:1 Verhältnis. $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Li--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ konnte nach manueller Separation der Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 154 mg (0.11 mmol, 47%). **^{31}P -NMR:** (202 MHz, C_7D_8): $\delta = 11.4$ (s, PCP) ppm. **^7Li -NMR:** (194 MHz, C_7D_8): $\delta = 3.3$ (br s) ppm. **Schmelzpunkt:** 159 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{74}\text{H}_{106}\text{FeN}_3\text{LiP}_4\text{Si}_6$: C 64.77, H 8.12, N 2.87; gefunden: C 64.57, H 7.30, N 3.38. **IR:** $\tilde{\nu} = 3054\text{w}, 2942\text{m}, 2891\text{w}, 1588\text{w}, 1483\text{w}, 1434\text{m}, 1415\text{w}, 1335\text{w}, 1306\text{w}, 1233\text{m}, 1142\text{k}, 1102\text{m}, 1026\text{m}, 979\text{w}, 912\text{s}, 865\text{m}, 825\text{s}, 780\text{m}, 741\text{s}, 706\text{s}, 890\text{s}, 661\text{s}, 608\text{w}, 588\text{w}, 559\text{w}, 538\text{w}, 510\text{m}, 482\text{m}, 461\text{m}, 415\text{w cm}^{-1}$.

Darstellung von $[(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--Na--CDP}^{\text{Ph}})\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ (5)

CDP^{Ph} (669 mg, 1.25 mmol, 2.0 Äq.), $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (235 mg, 0.62 mmol, 1.0 Äq.) und $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (114 mg, 0.62 mmol, 1.0 Äq.) wurden vorgelegt und in Toluol (20 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt und veränderte seine Farbe von grün zu braun-gelb. Der Rührfisch wurde entfernt und die Lösung mit *n*-Pentan (20 mL) überschichtet. $[(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--Na--CDP}^{\text{Ph}})\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ kristallisierte in Form farbloser Nadeln neben gelben Blöcken (CDP^{Ph}) in einem Verhältnis von 1.5:1. $[(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{--Na--CDP}^{\text{Ph}})\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ konnte nach manueller Separation der Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 615 mg (0.36 mmol, 58%). **^{31}P -NMR:** (202 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.4$ (br s, PCP) ppm. **Schmelzpunkt:** 150 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{FeN}_3\text{NaP}_4\text{Si}_6$: C 68.32, H 7.45, N 2.46; gefunden: C 61.35, H 4.02, N 7.95. **IR:** $\tilde{\nu} = 3055\text{w}, 2942\text{w}, 2890\text{w}, 1587\text{w}, 1478\text{m}, 1434\text{w}, 1309\text{w}, 1232\text{m}, 1204\text{s}, 1175\text{m}, 1097\text{m}, 1070\text{w}, 1027\text{w}, 979\text{s}, 866\text{m}, 826\text{s}, 779\text{m}, 739\text{s}, 706\text{s}, 692\text{s}, 657\text{s}, 616\text{w}, 545\text{m}, 522\text{s}, 497\text{s}, 452\text{w cm}^{-1}$.

Darstellung von $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Na--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ (6)

CDP^{Ph} (200 mg, 0.47 mmol, 2.0 Äq.) und $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (43.1 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) wurden vorgelegt und in Toluol (10 mL) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (88.5 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) gegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde für weitere 12 h bei RT gerührt und anschließend mit *n*-Pentan (20 mL) überschichtet. $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Na--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ kristallisierte in Form farbloser Blöcke neben gelben Nadeln (CDP^{cycl}) in einem Verhältnis von 1:1. $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Na--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ konnte nach manueller Separation der Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 175.5 mg (0.12 mmol, 53%). **^{31}P -NMR:** (202 MHz, C_7D_8): $\delta = 0.5$ (br s, PCP) ppm. **Schmelzpunkt:** 160 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{74}\text{H}_{106}\text{FeN}_3\text{NaP}_4\text{Si}_6$: C 64.81, H 7.66, N 2.80; gefunden: C 64.37, H 7.58, N 3.58. **IR:** $\tilde{\nu} = 3054\text{w}, 2942\text{m}, 2889\text{w}, 1589\text{w}, 1482\text{w}, 1435\text{m}, 1331\text{w}, 1306\text{w}, 1233\text{m}, 1179\text{m}, 1152\text{m}, 1052\text{w}, 1027\text{w}, 978\text{s}, 864\text{s}, 825\text{s}, 810\text{s}, 779\text{s}, 739\text{s}, 704\text{s}, 692\text{s}, 661\text{s}, 610\text{m}, 556\text{m}, 506\text{s}, 458\text{m}, 411\text{w cm}^{-1}$.

Darstellung von $[\{\text{CDP}^{\text{cycl}}\text{--Na}(\text{THF})\text{--CDP}^{\text{cycl}}\}\{\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3\}]$ (7)

CDP^{cycl} (300 mg, 0.7 mmol, 2.0 Äq.) und $\text{Na}(\text{HMDS})$ (64 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (25 mL) suspendiert und $\text{Fe}(\text{HMds})_2\cdot\text{THF}$ (157 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde um ca. 50% eingeeengt und anschließend mit *n*-Pentan (25 mL) überschichtet. Nach wenigen Tagen bildeten sich große farblose Einkristalle in Form von Platten.

8.3.3. Umsetzung von CDP^{Cl} und $[\text{HCDP}^{\text{Cl}}]\text{Cl}$

Darstellung von $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ (8)

Zu einer Suspension von CDP^{Cl} (250 mg, 0.55 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde eine Lithiumdimethylamidlösung (84.4 mg, 1.65 mmol, 3.0 Äq.) in Toluol (20 mL) hinzugegeben und für 18 h bei RT gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde *in vacuo* auf ca. 15 mL eingengt und mit *n*-Pentan (30 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und *in vacuo* getrocknet. $\text{CDP}^{\text{NMe}_2}$ konnte als dunkelgrünes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 226 mg (0.48 mmol, 87 %). **^1H -NMR:** (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.07 – 8.01 (8 H, m, Ph), 7.16 – 7.04 (12 H, m, Ph), 2.49 (12 H, t, $^3J_{\text{PH}}$ = 6.11 Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **^{13}C -NMR:** (75 MHz, C_6D_6): δ = 137.5 (m, Ph^{para}), 132.5 (m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 129.3 (s, Ph^{quart}), 127.8 (m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 37.8 (t, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm. **^{31}P -NMR:** (101 MHz, C_6D_6) δ = 15.3 (s) ppm. **HRMS (ESI(+)):** m/z berechnet: 471.2119 [$\text{HCDP}^{\text{NMe}_2}$] $^+$; gefunden: 471.2128.

Darstellung von [HCDP^{NEt2}]⁺Cl⁻ (9)

Zu einer Suspension von CDP^{Cl} (200 mg, 0.44 mmol, 1.0 eq.) in Toluol (15 mL) bei -95 °C wurde eine Suspension von LiNEt₂ (70 mg, 0.88 mmol, 2.0 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt, der entstandene Niederschlag abgetrennt, 5 mL entnommen und bei RT stehen gelassen. Durch Undichtigkeiten entwich langsam Argonatmosphäre und es bildeten sich nach einigen Tagen braune Einkristalle.

¹H-NMR: (300 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ = 0.86 (t, $^3J_{HN}$ = 7.0 Hz 12H, NCH₂-CH₃), 2.25 (t, $^2J_{PH}$ = 8.4 Hz, 1H, P-CH-P), 3.10 (dq, J = 12.0, 7.0 Hz, 8H, N-CH₂), 7.43 (m, 16H, H_{meta} , H_{ortho}), 7.59 (m, 4H, H_{para}) ppm. **³¹P-NMR:** (121 MHz, 25 °C, CD₃CN): δ = 42.29 (s) ppm. **HRMS (ESI(+)):** m/z berechnet: 527.2739 [HCDP^{NEt2}]⁺; gefunden: 527.2742. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3046 vw, 3010 vw, 2975 w, 2924 w, 2860 vw, 1586 vw, 1482 w, 1462 w, 1435 m, 1379 m, 1238 m, 1198 m, 1167 m, 1157 m, 1108 s, 1085 m, 1070 m, 1054 w, 1005 vs, 993 s, 947 w, 928 m, 855 vw, 817 m, 789 m, 777 m, 752 vs, 710 s, 694 vs, 661 m, 614 vw, 564 s, 544 m, 532 m, 507 vs, 481 s, 450 m, 405 w cm⁻¹.

8.3.4. Umsetzung von Carbodiphosphoranen mit Gruppe 15 Elementchloriden

Darstellung von $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-PCl}_2][\text{Cl}]$ (10)

Zu einer Lösung von CDP^{Ph} (500 mg, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (15 mL) wurde rasch PCl_3 (0.38 mL, 4.8 mmol, 5.3 Äq.) gegeben. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Die farblose Suspension wurde für weitere 16 h bei RT gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol (2x 10 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. Es blieb eine bestimmte Menge Toluol in dem mikrokristallinen Pulver zurück (0.75–0.9 Äq.). Die exakte Menge konnte mittels Elementaranalyse oder ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-PCl}_2][\text{Cl}] \cdot 0.86$ Toluol konnte als farbloses Pulver erhalten werden. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Überschichtung einer Lösung von $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-PCl}_2][\text{Cl}]$ in Acetonitril mit Diethylether erhalten werden.

Ausbeute: 562 mg (0.75 mmol, 83%). **^1H -NMR:** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (24 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 7.69 (6 H, m, Ph^{para}) ppm. **^{13}C -NMR:** (126 MHz, CDCl_3): δ = 28.2 (dt, $^1J_{\text{P3C1}} = 115$ Hz, $^1J_{\text{P(1/2)C1}} = 80$ Hz, PCP), 122.7 (vd, AXX' : $N = 91.9$ Hz, C^{ipso}), 129.7 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$), 134.4 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$), 134.5 (s, C^{para}) ppm. **^{31}P -NMR:** (202 MHz, CDCl_3): δ = 24.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 114$ Hz, PPh_3), 173.3 (t, $^2J_{\text{PP}} = 114$ Hz, PCl_2) ppm. **Schmelzpunkt:** 185 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{43}\text{H}_{36.9}\text{Cl}_3\text{P}_3$: C 68.61, H 4.94; gefunden: C 68.15, H 4.88. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3053vw, 2983vw, 1586vw, 1481w, 1435m, 1310vw, 1198vw, 1162vw, 1095s, 1031w, 984vs (PCP), 914vs, 755s, 732s, 719s, 712m, 693vs, 616vw, 590w, 527vs, 508vs, 482m, 466m cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AsCl}_2][\text{GaCl}_4]$ (11)

Zu einer Lösung von CDP^{Ph} (250 mg, 0.47 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (20 mL) wurden rasch erst AsCl_3 (40 μL , 0.47 mmol, 1.0 Äq.) und danach GaCl_3 (82 mg, 0.47 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h bei RT gerührt. Es entstand ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Toluol (2x 5 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AsCl}_2][\text{GaCl}_4]$ konnte als farbloser Feststoff erhalten werden. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse können durch Überschichtung einer Lösung von $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-AsCl}_2][\text{GaCl}_4]$ in DCM mit *n*-Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 308 mg (0.37 mmol, 74%). **$^1\text{H-NMR}$:** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (24 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 7.69 (6 H, m, Ph^{para}) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$:** (126 MHz, CDCl_3): δ = 29.4 (t, $^1J_{\text{PC}}$ = 80 Hz, PCP), 123.2 (vd, AXX' : N = 96 Hz, C^{ipso}), 129.8 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$), 134.3 (s, C^{para}), 134.5 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$:** (202 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (s, PCP) ppm. **Schmelzpunkt:** 167 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{AsCl}_6\text{P}_2$: C 49.71, H 3.38; gefunden: C 49.49, H 3.28. **Mikroröntgenfluoreszenzanalyse:** berechnet (in %) für Ga/As/P/Cl 1:1:2:6, gefunden Ga 9.22, As 9.43, P 19.35, Cl 61.95. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3066vw, 3055vw, 1481w, 1434m, 1097m, 1031w, 1015m, 993m (PCP), 842s, 743vs, 716m, 688vs 559w, 526ss, 517vs, 505vs, 436w, 417w cm^{-1} .

Darstellung von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-SbCl}_3$ (12)

Zu einer Lösung von CDP^{Ph} (300 mg, 0.56 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von SbCl_3 (128 mg, 0.56 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) langsam hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt. Der erhaltene Rückstand wurde abfiltriert, mit Toluol (2x 10 mL) und *n*-Pentan (1x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Es bleibt eine bestimmte Menge Toluol in dem mikrokristallinen Pulver zurück (0.3–0.5 Äq.). Die exakte Menge konnte mittels Elementaranalyse oder ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-SbCl}_3\cdot 0.33$ Toluol wurde als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch Überschichtung einer Lösung von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-SbCl}_3\cdot 0.5$ ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) in Acetonitril mit Diethylether erhalten werden.

Ausbeute: 293 mg (0.36 mmol, 65%). **^1H -NMR:** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.37 (12 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 7.45 (6 H, m, Ph^{para}), 7.54 (12 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$) ppm. **^{13}C -NMR:** (126 MHz, CDCl_3): δ = 21.0 (t, $^1J_{\text{PC}}$ = 73 Hz, PCP), 126.4 (vd, AXX' : N = 94 Hz, C^{ipso}), 128.6 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$), 132.7 (s, C^{para}), 135.0 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$) ppm. **^{31}P -NMR:** (202 MHz, CDCl_3): δ = 22.9 (s, PCP) ppm. **Schmelzpunkt:** 247 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{39.3}\text{H}_{32.6}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Sb}$: C 59.39, H 4.14; gefunden: C 58.94, H 4.16. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3057vw, 2963w, 1586vw, 1482w, 1435m, 1315m, 1259m, 1094s, 1013vs, 994s (PCP), 797vs, 741s, 686s, 558w, 500vs cm^{-1} .

Darstellung von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-BiCl}_3$ (13)

Eine Lösung von BiCl_3 (176 mg, 0.56 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) wurde zu einer Suspension von CDP^{Ph} (300 mg, 0.56 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Rückstand wurde abfiltriert, mit Toluol (2x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-BiCl}_3$ wurde als blassgelbes Pulver erhalten. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichten einer Lösung von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{-BiCl}_3$ in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten werden.

Ausbeute: 340 mg (0.40 mmol, 71%), **$^1\text{H-NMR}$:** (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.40 (12 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$), 7.52 (6 H, m, Ph^{para}), 7.86 (12 H, m, $\text{Ph}^{\text{ortho/meta}}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$:** (126 MHz, CDCl_3): δ = 66.8 (br t, $^1J_{\text{PC}}$ = 72 Hz, PCP), 127.8 (vd, AXX' : N = 94 Hz, C^{ipso}), 128.9 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$), 132.8 (s, C^{para}), 134.7 (vt, $\text{C}^{\text{ortho/meta}}$) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$:** (202 MHz, CDCl_3): δ = 23.9 (s, PCP) ppm. **Schmelzpunkt:** 185 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Bi}$: C 52.17, H 3.55; gefunden: C 51.58, H 3.53. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3056vw, 2970vw, 2884vw, 1586vw, 1482w, 1436m, 1312vw, 1211w, 1185vw, 1163vw, 1099s, 1053s, 988m (PCP), 876vw, 806s, 743vs, 717s, 690vs, 557m, 526s, 500vs cm^{-1} .

Darstellung von CDP^{Ph}-BiCl(OTf)₂ (14)

Zu einer Suspension von CDP^{Ph}-BiCl₃ (250 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) wurde TMS-OTf (80 µL, 0.44 mmol, 1.5 Äq) zugegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend für ein paar Wochen ohne Rühren stehengelassen. Nach ein paar Wochen haben sich gelbe Kristalle gebildet, welche ebenfalls zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese wurden abfiltriert und mit Chloroform (3x 10 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet.

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN): δ = 8.00–7.20 (30 H, m, Ph) ppm. **³¹P-NMR:** (202 MHz, CDCl₃): δ = 25.2 (br s, PCP) ppm. **¹⁹F-NMR:** (283 MHz, CD₃CN): δ = –79.2 (s, CF₃SO₃) ppm. **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für C₃₉H₃₀ClP₂BiF₆S₂O₆: C 43.41, H 2.80, S 5.94; gefunden: C 44.17, H 3.01, S 5.01. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3057vw, 2957vw, 2231vw, 2176vw, 2097vw, 2066w, 2039vw, 2017vw, 1923vw, 1483vw, 1437m, 1317s (SO₃), 1227m, 1194s, 1096s, 989vs (PCP), 822s, 743s, 717s, 689vs, 634vs, 571m, 512s, 498vs, 453m, 438m (SO₃), 422m (SO₃) cm^{–1}.

Darstellung von [CDP^{Ph}Ph–PCl][AlCl₄] (15)

[CDP^{Ph}–PCl₂][Cl] (50 mg, 0.07 mmol, 1.0 Äq.) und AlCl₃ (33 mg, 0.25 mmol 3.3 Äq.) wurden vorgelegt und Dichlormethan-d₂ (5 mL) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei RT gerührt und anschließend die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen. Einkristalle mit 0.5 Molekülen Dichlormethan pro asymmetrischer Einheit für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Überschichtung der Reaktionslösung (Dichlormethan) mit *n*-Pentan erhalten werden. Bei weiteren Versuchen das Produkt zu isolieren konnten keine Erfolge erzielt werden.

³¹P-NMR: (202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.2 (dd, AMX, $^2J_{AX}$ = 18.9 Hz, $^2J_{BX}$ = 16.3 Hz, PPh₃), 35.1 (dd, $^2J_{AM}$ = 57.9 Hz, $^2J_{BX}$ = 16.2 Hz, CPh₂Ph), 43.8 (dd, $^2J_{AM}$ = 57.9 Hz, $^2J_{AX}$ = 19.6 Hz, CP(Cl)Ph) ppm.

Darstellung von [CDP^{cycl}-PCl₂][Cl] (16)

Zu einer Lösung von CDP^{cycl} (300 mg, 0.71 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (18 mL) wurde rasch PCl₃ (0.31 mL, 3.53 mmol, 5.0 Äq.) gegeben. Es fiel ein farbloser bis gelblicher Feststoff aus. Die Suspension wurde für weitere 2 h bei RT gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol (2x 10 mL) gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet. **16** konnte als leicht gelbliches Pulver erhalten werden. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Überschichtung einer Lösung von [CDP^{Ph}-PCl₂][Cl] (160 mg) in Chloroform (3 mL) mit *n*-Pentan (15 mL) erhalten werden.

Ausbeute: 390 mg (0.69 mmol, 97%). **¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.3 (4H, m, Ph^{Para}), 7.9 (8H, m, Ph^{meta/ortho}), 7.7 (8H, m, Ph^{meta/ortho}), 7.6 (4H, t *J* = 6.8 Hz, CH₂). 4.2 (2H, s, CH₂) ppm. **¹³C-NMR:** (126 MHz, CDCl₃): δ = 134.1 (vt, C^{ortho/meta}), 129.7 (vt, C^{ortho/meta}) ppm. **³¹P-NMR:** (121 MHz, CDCl₃): δ = 171.6 (t, *J* = 99.2 Hz, PCl₂), 16.7 (d, *J* = 99.4 Hz, PCP) ppm.

Darstellung von [CDP^{cycl}-PClPh][Cl] (17)

Zu einer Lösung von CDP^{cycl} (200 mg, 0.47 mmol 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde bei einer Temperatur von -96 °C Chloridodiphenylphosphan (0.06 mL, 0.47 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 60 min bei -96 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert mit *n*-Pentan (2x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

³¹P-NMR: (101 MHz, CDCl₃): δ = 103.2 (t, *J* = 82.2 Hz, PPhCl), 18.5 (d, *J* = 82.3 Hz, PCP) ppm.

Darstellung von [CDP^{cycl}-PPh₂][Cl] (18**)**

Zu einer Lösung von CDP^{cycl} (150 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (10 mL) wurde rasch Chloridodiphenylphosphan (0.16 mL, 0.9 mmol, 2.6 Äq.) hinzugeben. Es bildete sich umgehend ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde für weitere 60 min bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Toluol (2x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. **18** konnte als farbloser bis blassgelber Feststoff erhalten werden. Einkristalle konnten durch Übersichten einer Lösung von **18** in Dichlormethan mit *n*-Pentan erhalten werden.

³¹P-NMR: (101 MHz, CDCl₃): δ = 18.1 (d, J = 58.8 Hz, PCP), -9.4 (t, J = 58.8 Hz, PPh₂) ppm.

8.3.5 Umsetzungen zu elektrosterischen Charakterisierung

Darstellung von CDP^{cycl}-CuCl (19)

CDP^{cycl} (150 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (20 mL) gelöst und CuCl (35 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die gelbliche Reaktionslösung wurde für 16 h bei RT gerührt. Es fiel ein gelblicher Feststoff aus. Der gelbliche Feststoff wurde mit *n*-Pentan (2x 10 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Durch Lösen in Dichlormethan und Übersichten mit *n*-Pentan konnten Einkristalle erhalten werden.

³¹P-NMR: (121 MHz, THF): δ = 5.9 (s), 4.9 (s) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3063vw, 2935vw, 2911vw, 2898vw, 1767vw, 1582vw, 1480w, 1431m, 1402w, 1304vw, 1268vw, 1181vw, 1160vw, 1147w, 1098m, 1070vw, 1025vw, 995vw, 954s, 916w, 845w, 825m, 797w, 755w, 740s, 712s, 688vs, 657m, 596m, 555w, 506vs, 485m, 467w, 454w, 442w cm⁻¹.

Darstellung von CDP^{cycl}-Ni(CO)₃ (21)

CDP^{cycl} (150 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Toluol (15 mL) suspendiert und 0.55 mL [Ni(CO)₄] in Toluol (c = 1 mol/l) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich intensiv gelb und wurde für 16 h bei RT gerührt. Durch einengen auf ca. 50% des Volumens und lagern bei -38 °C konnten Einkristalle erhalten werden. Durch die starken Überlagerungen der Resonanzsignale des Toluol-d₈ und des Produktes, konnte leider keine sinnvolle Auswertung der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren erfolgen.

³¹P-NMR: (121 MHz, CDCl₃): δ = 3.5 (s, PCP) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3049w, 2916vw, 2861vw, 2024s (CO), 1920vs, 1880s, 1670w, 1579w, 1480m, 1432m, 1333vw, 1305vw, 1261vw, 1146s, 1099s, 1024m, 997w, 963w, 919w, 844s, 741s, 696vs, 555m, 499s, 446m cm⁻¹.

7. Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Lyde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, **2016**.
- [2] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463–3503.
- [3] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539–3540.
- [4] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1971**, 7327.
- [5] G. Frenking, R. Tonner, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 597–614.
- [6] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 291, 1–27.
- [7] P. J. Quinlivan, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 5493–5497.
- [8] C. Glidewell, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 23–30.
- [9] T. A. Albright, P. Hofmann, A. R. Rossi, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1980**, 35b, 343–351.
- [10] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8038–8042.
- [11] L. Zhao, M. Hermann, N. Holzmann, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 344, 163–204.
- [12] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5106–5139.
- [13] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1474–1481.
- [14] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Comm.* **2008**, 1, 1584–1586.
- [15] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8695–8698.
- [16] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485–496.
- [17] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094–7107.
- [18] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9678–9842.
- [19] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9457–9492.
- [20] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 8400–8403.
- [21] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int.*

- Ed.* **2008**, 47, 3206–3209.
- [22] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214.
 - [23] M. J. Goldfogel, C. C. Roberts, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6227–6230.
 - [24] L. Maser, L. Vondung, R. Langer, *Polyhedron* **2018**, 143, 28–42.
 - [25] L. Maser, C. Schneider, L. Vondung, L. Alig, R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7596–7604.
 - [26] J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2427–2431.
 - [27] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Veltmann, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 58–70.
 - [28] R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 769–770.
 - [29] C. Zybilla, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 2489–2494.
 - [30] R. Appel, U. Baumeister, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1980**, 35b, 513–516.
 - [31] R. Appel, K. Waid, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, 36b, 131–134.
 - [32] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2275–2284.
 - [33] R. Appel, K. Waid, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 177–178.
 - [34] R. Appel, H. -D Wihler, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2054–2055.
 - [35] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3063–3069.
 - [36] H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybilla, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3374–3380.
 - [37] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3567–3579.
 - [38] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2598–2601.
 - [39] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3140–3142.
 - [40] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Kortelb, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2847–2854.
 - [41] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 5887–5900.

- [42] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4507–4517.
- [43] H. Schmidbaur, C. E. Zybail, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 321–322.
- [44] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379–393.
- [45] W. Su, S. Pan, X. Sun, S. Wang, L. Zhao, G. Frenking, C. Zhu, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1–8.
- [46] C. Pranckevicius, D. A. Iovan, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 16820–16825.
- [47] S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5644–5647.
- [48] W. Petz, B. Neumüller, S. Klein, G. Frenking, *Organometallics* **2011**, 30, 3330–3339.
- [49] W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1702–1710.
- [50] M. A. Celik, G. Frenking, B. Neumüller, W. Petz, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 1024–1032.
- [51] J. K. Schuster, D. K. Roy, C. Lenczyk, J. Mies, H. Braunschweig, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 2652–2658.
- [52] J. E. Münzer, P. Oña-Burgos, F. M. Arrabal-Campos, B. Neumüller, R. Tonner, I. Fernández, I. Kuzu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 3852–3858.
- [53] M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5788–5791.
- [54] P. J. Quinlivan, D. G. Shlian, E. Amemiya, G. Parkin, *Dalt. Trans.* **2019**, 48, 9139–9151.
- [55] W. Uedelhoven, K. Eberl, W. Sieber, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 301–307.
- [56] W. Petz, I. Kuzu, G. Frenking, D. M. Andrada, B. Neumüller, M. Fritz, J. E. Münzer, *Chem. Eur. J* **2016**, 22, 8536–8546.
- [57] W. Petz, C. Kutschera, S. Tschan, F. Weller, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1235–1244.
- [58] I. Kuzu, N. J. H. Kneusels, M. Bauer, B. Neumüller, R. Tonner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 417–422.
- [59] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3545–3555.

- [60] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4198–4203.
- [61] S. Yogendra, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Fischer, J. J. Weigand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 7907–7911.
- [62] M. Q. Y. Tay, G. Ilić, U. Werner-Zwanziger, Y. Lu, R. Ganguly, L. Ricard, G. Frison, D. Carmichael, D. Vidović, *Organometallics* **2016**, 35, 439–449.
- [63] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 3132–3135.
- [64] S. Yogendra, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Fischer, J. J. Weigand, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2954–2957.
- [65] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, G. Müller, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, 40, 1293–1300.
- [66] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 169–183.
- [67] H. J. Bestmann, H. Oechsner, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, 38, 861–865.
- [68] D. Palomas, S. Holle, B. Inés, H. Bruns, R. Goddard, M. Alcarazo, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 9073–9082.
- [69] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11493–11502.
- [70] W. Petz, S. Heimann, F. Öxler, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 365–367.
- [71] M. Bauer, Hauptgruppen- Und Übergangsmetalladdukte Des Hexaphenylcarbodiphosphorans (M.Sc.), Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [72] J. E. Münzer, Gruppe 13- Und Gruppe 14-Addukte Des Hexaphenylcarbodiphosphorans (B.Sc.), Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [73] C. Reitsamer, S. Stallinger, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, D. Obendorf, P. Peringer, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 3503–3514.
- [74] L. Maser, J. Herritsch, R. Langer, *Dalt. Trans.* **2018**, 47, 10544–10552.
- [75] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, 18, 619–626.
- [76] R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics* **2009**, 28, 326–330.
- [77] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed.*

- Engl.* **1983**, 22, 729–730.
- [78] W. Petz, B. Neumüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4889–4895.
- [79] H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, *Organometallics* **1993**, 12, 2757–2766.
- [80] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5314–5315.
- [81] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 4094–4099.
- [82] W. Petz, B. Neumüller, R. Tonner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1872–1880.
- [83] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391–402.
- [84] A. E. Bruce, A. S. Gamble, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *Organometallics* **1987**, 6, 1350–1352.
- [85] J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, *Organometallics* **1994**, 13, 2560–2562.
- [86] W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, C47–C50.
- [87] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5314–5315.
- [88] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, 24, 5038–5043.
- [89] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 502–503.
- [90] C. Gurnani, N. Đorđević, S. Muthaiah, D. Dušan, R. Ganguly, M. Petković, D. Vidović, *Chem. Comm.* **2015**, 51, 10762.
- [91] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović, *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20, 6628–6631.
- [92] A. El-Hellani, C. Bour, V. Gandon, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1865–1870.
- [93] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2576–2579.
- [94] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956.
- [95] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458–6461.
- [96] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, 28, 3901.
- [97] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416–2425.

- [98] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [99] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [100] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [101] L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286–2293.
- [102] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759–1766.
- [103] N.-J. H. Kneusels, Gruppe 15-Addukte Des Hexaphenylcarbodiphosphorans (M.Sc.), Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [104] J. E. Münzer, Hochfunktionalisierte Carbodiphosphorane (M.Sc), Philipps-Universität Marburg, **2016**.
- [105] B. M. Day, T. Pugh, C. Fonseca Guerra, D. J. Evans, F. Matthias Bickelhaupt, R. A. Layfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338–13341.
- [106] R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, M. Scheer, C. Schwarzmaier, F. Tuna, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 10623–10625.
- [107] G. E. Hardy, W. C. Kaska, B. P. Chandra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1074–1079.
- [108] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1078–1085.
- [109] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038–5043.
- [110] W. Petz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 987–991.
- [111] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- [112] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [113] T. Bodenstein, A. Eichhöfer, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 15699–15712.
- [114] A. Eichhöfer, Y. Lan, V. Mereacre, T. Bodenstein, F. Weigend, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1962–1974.
- [115] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [116] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

- [117] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [118] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [119] L. Zhao, S. Pan, N. Holzmann, P. Schwerdtfeger, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8781–8845.
- [120] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrle, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3070–3078.
- [121] C. G. Werncke, I. Müller, *Chem. Comm.* **2020**, 56, 2268–2271.
- [122] M. Manjeera, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [123] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J* **2009**, 15, 12770–12779.
- [124] M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5234–5241.
- [125] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, † Régis, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11493–11502.
- [126] S. Böttger, M. Gruber, J. E. Münzer, G. M. Bernard, N.-J. H. Kneusels, C. Poggel, M. Klein, F. Hampel, B. Neumüller, J. Sundermeyer, V. K. Michaelis, R. Tonner, R. R. Tykwinski, I. Kuzu, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 12054–12064.
- [127] D. D. Ellis, A. L. Spek, P. Imhoff, C. J. Elsevier, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, 836–837.
- [128] M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745–1754.
- [129] K. Flosdorf, Gemischt-Substituierte Carbodiphosphorane (M.Sc.), Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [130] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 396–407.
- [131] F. D. Henne, A. T. Dickschat, F. Hennersdorf, K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *Inorg. Chem* **2015**, 54, 6861.
- [132] J. S. Hrkach, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 285–298.
- [133] H. Schmidbaur, C. E. Zybille, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 321–322.
- [134] J. Pfeiffer, Synthese, Eigenschaften Und Reaktivität Aminosubstituierter Carbodiphosphorane (M.Sc.), Philipps-Universität Marburg, **2019**.

- [135] K. Flosdorf, D. Jiang, L. Zhao, B. Neumüller, G. Frenking, I. Kuzu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 4546–4554.
- [136] E. P. Bacher, A. J. Lepore, D. Pena-Romero, B. D. Smith, B. L. Ashfeld, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3286–3289.
- [137] M. Marín, J. J. Moreno, C. Navarro-Gilabert, E. Álvarez, C. Maya, R. Peloso, M. C. Nicasio, E. Carmona, *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25, 260–272.
- [138] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, 18, 619–626.
- [139] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Inc., New York, **2009**.
- [140] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Concepts Magn. Reson. Part A Bridg. Educ. Res.* **2002**, 14, 326–346.
- [141] TURBOMOLE, *A Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*, TURBOMOLE GmbH, **2015**.
- [142] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [143] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2563–2569.
- [144] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103–107.
- [145] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 511–518.
- [146] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117.
- [147] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [148] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput. Mol. Des.* **2000**, 14, 123–134.
- [149] Stoe und Cie GmbH, **2019**.
- [150] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [151] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, 148, 49–92.
- [152] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, 388, 153–183.
- [153] H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, **2020**.

8. Kristallographische Daten

8.1. Datenerfassung und Strukturverfeinerung

Die durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen zur Datengewinnung wurden an Flächendetektorsystemen *IPDS 2*, *IPDS 2t* und *StadiVari* der Firma STOE durchgeführt. Bei den *IPDS 2* und *IPDS 2t* Einkristallröntgendiffraktometern ist eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator verbaut, sodass bei den Strukturuntersuchungen Mo-K α -Strahlung ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet wurde. Das *StadiVari* verfügt über eine *Xenocs Microfocus Source* welche die Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54186 \text{ \AA}$) erlaubt. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen am STOE *StadiVari* wurden von ausgewiesenen Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefanie Dehnen (Dr. E. Dornsiepen, Dr. C. Donsbach, E. Geringer) oder von Herrn Prof. Dr. Neumüller durchgeführt. Herr Prof. Dr. Neumüller übernahm auch einen Teil Messungen und Strukturverfeinerungen an dem *IPDS 2* und *IPDS 2t* Geräten. Alle Messungen, welche nicht von Herrn Prof. Dr. Neumüller durchgeführt wurden, wurden selbstständig verarbeitet und verfeinert. Hierzu erfolgte die Datenauswertung mit der Software X-Area^[149]. Für die Auswertung der 'Strukturdaten wurde wie folgt vorgegangen:

1. Gitterparameterermittlung unter Zuhilfenahme von intensiven Reflexen ($I > 6\sigma(I)$) von mehreren Beugungsbildern bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ .
2. Intensitätsbestimmung der Reflexe mittels Integrationsbox, welche der Definition des Reflexprofils entspricht.
3. Datenreduktion mittels Skalierung der aus den Rohdaten ermittelten F-Werte anhand der Referenzreflexe und eine Umrechnung der

Reflexintensitäten durch eine LORENTZfaktor- sowie Polarisationskorrektur.

4. Programmsysteme zur Strukturbestimmung SHELXL-2014, SHELXT-2014^[150]

- Kristallstrukturlösung mit intrinsischen Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen
- Optimierung der Atomparameter gegen F_o^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*full matrix least squares on F_o^2*), bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter unter Verwendung der folgenden Gewichtsfunktionen

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP$$

mit

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameterwerte a und b wurden durch das Programm automatisch ermittelt und angepasst. Für sie gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Die verwendete Theorie zur Korrektur des auf ruhende Atome bezogene Atomformfaktors f_0 hin zu einem temperaturabhängigen Faktors wurde von DEBYE und WALLER^[151,152] formuliert:

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

U stellt hierbei den isotropen Auslenkungsparameter dar. Zwischen U und der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene herrscht folgende Beziehung

$$U = u^2$$

Wird der isotrope Auslenkungsparameter U nun mit $8\pi^2$ multipliziert, so wird der Debye–Waller-Faktor B erhalten:

$$B = 8\pi^2 U$$

Physikalisch besser zur Beschreibung der Schwingungen der Atome im Kristall ist allerdings die Berücksichtigung anisotroper Schwingungen eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid geeignet. Dieser Ellipsoid ist durch sechs Tensor-Komponenten (U_{ij}) in seiner räumlichen Lage beschrieben. Hierbei gilt sowohl für B als auch für U_{ij} mit

$$T = -\ln \frac{f}{f_0}$$

folgender Zusammenhang:

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Aus U_{ij} erfolgt nun die Ermittlung des Koeffizienten U_{eq} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

mit

m_i, m_j	MILLER-Indizes	$m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$
a_i, a_j	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
a_i^*, a_j^*	Reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

In den folgenden Tabellen ist nur der Wert für U_{eq} in $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ angegeben. Die in den Kapiteln und Diskussion gezeigten Abbildungen der Strukturen im Einkristall wurden mit dem Programm DIAMOND^[153] in der Version 4.6.2. angefertigt.

[CDP^{Ph}–Fe{N(SiMe₃)₂}]₂ (1)

Verbindung	[CDP ^{Ph} –Fe{N(SiMe ₃) ₂ }] ₂ ·Toluol
CCDC	1965230
Summenformel	C ₅₆ H ₇₄ N ₂ Si ₄ P ₂ Fe
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1005.32
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	14.358(1)
Zelldimensionen b / Å	15.795(1)
Zelldimensionen c / Å	16.772(2)
Zellwinkel α / °	101.67(1)
Zellwinkel β / °	109.39(1)
Zellwinkel γ / °	112.53(1)
Zellvolumen V / Å ³	3068.0(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.088
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.409
F(000)	1072.0
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.23 × 0.14
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	4.572 to 56.008
Indexbereich	–18 ≤ h ≤ 18, –20 ≤ k ≤ 20, –22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	69139
Unabhängige Reflexe	14592 [R _{int} = 0.0688, R _{sigma} = 0.0531]
Daten/Restraints/Parameter	14592/0/570
GooF (für alle Reflexe)	1.016
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0435, wR ₂ = 0.0957
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0732, wR ₂ = 0.1057
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.60/–0.44

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	1412.8 (16)	–2288.9 (13)	–2318.3 (12)	14.2 (4)
–1	1877.6 (4)	–3122.7 (3)	–2218.9 (3)	13.42 (10)
C2	2749.5 (17)	–3193.7 (14)	–2788.6 (13)	17.8 (4)
C3	3795.8 (18)	–3127.5 (15)	–2346.3 (15)	24.8 (5)
C4	4402 (2)	–3224.9 (18)	–2830.3 (18)	34.7 (6)
C5	3972 (2)	–3389.5 (17)	–3746.6 (17)	34.2 (6)
C6	2944 (2)	–3443.1 (16)	–4186.3 (16)	29.9 (5)
C7	2338.4 (19)	–3338.5 (15)	–3711.1 (14)	23.4 (5)
C8	728.3 (17)	–4408.4 (14)	–2684.3 (13)	15.7 (4)
C9	307.6 (18)	–4778.1 (15)	–2115.0 (14)	22.3 (4)
C10	–461 (2)	–5777.9 (16)	–2407.9 (15)	27.2 (5)
C11	–840 (2)	–6423.0 (16)	–3275.0 (16)	30.8 (5)
C12	–451 (2)	–6061.9 (16)	–3853.3 (15)	31.3 (5)
C13	332.6 (19)	–5067.0 (15)	–3561.4 (14)	23.1 (5)

Kristallographische Daten

C14	2669.1 (17)	-2995.5 (14)	-1055.7 (13)	17.0 (4)
C15	2994.4 (17)	-2169.6 (14)	-325.9 (13)	17.3 (4)
C16	3512.0 (18)	-2092.3 (16)	569.1 (14)	22.5 (4)
C17	3702.9 (19)	-2848.9 (17)	728.3 (15)	27.1 (5)
C18	3389.2 (19)	-3677.3 (16)	2.8 (15)	26.5 (5)
C19	2877.2 (18)	-3753.1 (15)	-883.2 (14)	21.8 (4)
P2	2289.9 (4)	-1151.5 (3)	-2269.7 (3)	12.52 (10)
C20	2612.7 (17)	-68.9 (14)	-1351.1 (13)	15.3 (4)
C21	3599.7 (18)	842.6 (14)	-1025.0 (14)	21.2 (4)
C22	3798.4 (19)	1681.9 (15)	-374.5 (14)	24.6 (5)
C23	3013.9 (19)	1621.3 (16)	-49.0 (14)	24.7 (5)
C24	2031.4 (19)	725.7 (15)	-373.0 (14)	24.1 (5)
C25	1833.6 (18)	-115.5 (15)	-1020.5 (13)	18.7 (4)
C26	3703.3 (16)	-892.3 (13)	-2122.1 (13)	14.7 (4)
C27	4015.1 (18)	-844.0 (15)	-2824.1 (14)	22.1 (4)
C28	5105.1 (19)	-632.7 (18)	-2677.9 (15)	30.2 (5)
C29	5894.7 (18)	-463.6 (16)	-1838.8 (15)	27.0 (5)
C30	5601.1 (18)	-495.8 (15)	-1133.6 (14)	21.4 (4)
C31	4514.0 (17)	-710.6 (14)	-1274.3 (13)	17.5 (4)
C32	1734.4 (16)	-889.5 (14)	-3276.9 (13)	16.2 (4)
C33	1170 (2)	-1642.0 (17)	-4129.0 (15)	32.5 (6)
C34	844 (3)	-1449 (2)	-4915.3 (16)	43.7 (7)
C35	1068 (2)	-503.3 (19)	-4854.0 (16)	31.8 (5)
C36	1603 (2)	242.5 (19)	-4018.8 (17)	38.1 (6)
C37	1938 (2)	53.5 (17)	-3229.3 (15)	31.1 (5)
Fe1	-217.4 (2)	-2658.9 (2)	-2375.3 (2)	15.15 (7)
N1	-806.9 (15)	-3324.8 (12)	-1624.8 (12)	20.7 (4)
Si1	-208.5 (6)	-2888.6 (5)	-457.2 (4)	25.51 (14)
C38	1010 (2)	-1581.1 (17)	127.1 (15)	30.7 (5)
C39	351 (3)	-3654.5 (19)	40.5 (16)	37.8 (6)
C40	-1204 (2)	-2819 (2)	21.4 (19)	42.2 (7)
Si2	-2169.8 (6)	-4318.5 (4)	-2244.0 (5)	27.14 (15)
C41	-3271 (2)	-3917.4 (19)	-2423 (2)	41.4 (6)
C42	-2528 (3)	-5256.3 (19)	-1701.4 (19)	44.2 (7)
C44	-2467 (2)	-5063.4 (17)	-3405.5 (16)	31.8 (5)
N2	-1252.6 (14)	-2333.3 (12)	-3196.9 (11)	18.4 (4)
Si3	-1450.1 (5)	-1377.8 (4)	-2738.7 (4)	20.14 (13)
C45	-485 (2)	-158.4 (16)	-2735.9 (16)	29.5 (5)
C46	-2928.8 (19)	-1590.4 (18)	-3349.1 (17)	31.1 (5)
C47	-1216 (2)	-1146.6 (16)	-1529.1 (15)	26.7 (5)
Si4	-1934.7 (6)	-2966.9 (5)	-4359.8 (4)	24.38 (14)
C48	-3506 (2)	-3827.7 (19)	-4844.9 (17)	39.6 (6)
C49	-1825 (3)	-2098.3 (19)	-4987.2 (17)	38.9 (6)
C50	-1336 (2)	-3755.2 (17)	-4738.0 (16)	32.0 (5)
C51	3536 (3)	-990 (2)	-5586.8 (13)	37.9 (10)
C52	2754 (3)	-805 (2)	-6166.4 (19)	35.0 (16)
C53	2334 (3)	-1234 (2)	-7106.5 (18)	36.9 (11)
C54	2695 (2)	-1848 (2)	-7467.0 (13)	35.4 (9)
C55	3477 (2)	-2033 (2)	-6887.3 (19)	34.7 (9)
C56	3897 (2)	-1604 (2)	-5947.2 (18)	32.6 (10)
C57	4704 (5)	-1817 (4)	-5325 (4)	56.7 (13)
C58	4017 (4)	-1669 (4)	-6185 (4)	43.5 (18)
C59	3954 (4)	-1255 (4)	-5404 (3)	58 (2)
C60	3225 (5)	-866 (4)	-5457 (3)	52.2 (19)
C61	2560 (5)	-891 (5)	-6291 (4)	54 (3)
C62	2624 (5)	-1305 (5)	-7073 (3)	62 (2)
C63	3352 (5)	-1694 (4)	-7019 (3)	51.9 (19)
C64	4850 (9)	-2038 (8)	-6135 (7)	85 (3)

[CDP_{cycl}–Fe{N(SiMe₃)₂]₂] (2)

Verbindung	[CDP _{cycl} –Fe{N(SiMe ₃) ₂] ₂]
CCDC	
Summenformel	C ₄₀ H ₆₂ FeN ₂ P ₂ Si ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	801.06
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	10.578(3)
Zelldimensionen b / Å	11.334(3)
Zelldimensionen c / Å	20.835(5)
Zellwinkel α / °	88.01(2)
Zellwinkel β / °	79.00(2)
Zellwinkel γ / °	64.45(2)
Zellvolumen V / Å ³	2209(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.204
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.551
F(000)	856.0
Kristallgröße / mm ³	0.21 × 0.08 × 0.04
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.988 to 52.868
Indexbereich	–13 ≤ h ≤ 13, –14 ≤ k ≤ 14, –25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	24902
Unabhängige Reflexe	24902 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.4775]
Daten/Restraints/Parameter	24902/0/408
GooF (für alle Reflexe)	0.840
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0970, wR ₂ = 0.1988
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.3377, wR ₂ = 0.2829
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.29/–0.91

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	2166 (14)	784 (12)	2529 (6)	43 (3)
C2	–272 (14)	3353 (13)	2915 (6)	47 (4)
C3	493 (16)	4176 (12)	2589 (7)	52 (4)
C4	2102 (14)	3358 (14)	2264 (6)	51 (4)
P1	881 (4)	1770 (4)	3159.7 (17)	41.3 (10)
C5	1480 (10)	2263 (9)	3834 (4)	42 (4)
C6	481 (8)	2868 (9)	4400 (5)	51 (4)
C7	865 (10)	3354 (9)	4896 (4)	52 (4)
C8	2248 (12)	3236 (9)	4827 (4)	62 (4)
C9	3248 (8)	2632 (10)	4261 (5)	55 (4)
C10	2864 (9)	2145 (9)	3765 (4)	49 (4)
C11	–228 (9)	1019 (8)	3579 (4)	38 (3)
C12	342 (7)	8 (9)	3987 (4)	51 (4)
C13	–481 (10)	–598 (8)	4305 (4)	61 (4)
C14	–1873 (10)	–192 (9)	4215 (4)	59 (4)
C15	–2443 (7)	819 (9)	3807 (5)	58 (4)
C16	–1620 (10)	1425 (8)	3489 (4)	54 (4)
P2	2486 (4)	1768 (4)	1935.8 (17)	39.5 (10)

Kristallographische Daten

C17	4308 (7)	1063 (8)	1481 (4)	43 (4)
C18	4696 (9)	87 (9)	998 (4)	53 (4)
C19	6101 (11)	-526 (8)	659 (4)	55 (4)
C20	7118 (7)	-163 (9)	804 (5)	59 (4)
C21	6731 (9)	813 (10)	1287 (5)	61 (4)
C22	5326 (11)	1426 (8)	1625 (4)	53 (4)
C23	1441 (9)	2239 (8)	1286 (4)	33 (3)
C24	209 (9)	2056 (9)	1336 (4)	44 (4)
C25	-639 (8)	2534 (9)	866 (5)	53 (4)
C26	-254 (9)	3194 (9)	348 (4)	54 (4)
C27	977 (10)	3377 (9)	299 (4)	46 (4)
C28	1825 (8)	2899 (9)	768 (4)	44 (4)
Fe1	3140 (2)	-1279.3 (19)	2469.9 (10)	40.0 (5)
N1	4050 (10)	-2257 (11)	3180 (4)	42 (3)
Si1	5303 (4)	-1920 (4)	3438.9 (18)	45.8 (11)
C29	6983 (14)	-3413 (14)	3497 (6)	58 (4)
C30	4648 (14)	-1036 (13)	4278 (5)	51 (4)
C31	5903 (14)	-901 (14)	2850 (6)	50 (4)
Si2	3692 (5)	-3553 (4)	3505.1 (19)	49.9 (11)
C32	3348 (15)	-3481 (15)	4408 (6)	57 (4)
C33	5217 (15)	-5241 (14)	3261 (7)	62 (4)
C34	2117 (13)	-3584 (13)	3244 (6)	45 (4)
N2	3189 (11)	-2255 (11)	1701 (4)	43 (3)
Si3	1613 (4)	-1973 (4)	1463.4 (18)	45.6 (11)
C35	65 (14)	-982 (15)	2122 (6)	57 (4)
C36	1455 (14)	-1091 (14)	669 (6)	55 (4)
C37	1376 (17)	-3482 (15)	1316 (6)	67 (5)
Si4	4780 (5)	-3512 (4)	1306.6 (19)	48.3 (11)
C38	6363 (15)	-3490 (15)	1579 (6)	57 (4)
C39	4926 (16)	-5212 (14)	1448 (6)	60 (4)
C40	5116 (15)	-3432 (14)	401 (6)	58 (4)

[{CDP^{Ph}–Li–CDP^{Ph}}{Fe(N(SiMe₃)₂)₃}]·0.5 Toluol, ·0.25 *n*-Pentan (3)

Verbindung	[{CDP ^{Ph} –Li–CDP ^{Ph} }{Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃ }]
CCDC	
Summenformel	C _{37.5} H ₃₀ AlCl ₆ P ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	813.20
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen <i>a</i> / Å	10.313(1)
Zelldimensionen <i>b</i> / Å	11.992(1)
Zelldimensionen <i>c</i> / Å	16.682(1)
Zellwinkel α / °	100.53(1)
Zellwinkel β / °	100.43(1)
Zellwinkel γ / °	104.53(1)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1906.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.416
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm ⁻¹	0.627
<i>F</i> (000)	830.0
Kristallgröße / mm ³	0.2 × 0.1 × 0.09
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ / °	2.556 to 51.824
Indexbereich	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	16638
Unabhängige Reflexe	7333 [<i>R</i> _{int} = 0.0693, <i>R</i> _{sigma} = 0.1450]
Daten/Restraints/Parameter	7333/2/428
GooF (für alle Reflexe)	0.850
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0563, <i>wR</i> ₂ = 0.1089
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (für alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.1262, <i>wR</i> ₂ = 0.1255
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.90/–0.74

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter *U*_{eq} (Å²·10³)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
P1	7903.0 (12)	7239.9 (10)	2185.3 (8)	26.3 (3)
P2	9818.2 (13)	6169.2 (11)	1424.0 (9)	32.8 (3)
P3	9604.2 (12)	5890.2 (10)	3139.2 (8)	25.0 (3)
Cl1	8535.4 (14)	4561.2 (11)	593.3 (9)	41.8 (3)
C1	8987 (5)	6348 (4)	2262 (3)	29.8 (11)
C2	8323 (5)	7781 (4)	1312 (3)	31.0 (11)
C3	9168 (5)	7219 (4)	917 (3)	31.3 (11)
C4	9491 (5)	7495 (4)	194 (3)	37.5 (13)
C5	9012 (5)	8338 (4)	–114 (4)	39.3 (13)
C6	8202 (5)	8915 (4)	273 (4)	41.9 (13)
C7	7853 (5)	8633 (4)	995 (3)	37.0 (12)
C8	6085 (5)	6511 (4)	1887 (3)	28.3 (11)
C9	5599 (5)	5341 (4)	1412 (3)	34.3 (12)
C10	4197 (5)	4808 (4)	1114 (3)	36.5 (12)
C11	3263 (5)	5398 (4)	1285 (3)	38.1 (13)
C12	3730 (5)	6580 (4)	1744 (4)	39.3 (13)
C13	5125 (5)	7126 (4)	2035 (3)	35.0 (12)
C14	8237 (5)	8448 (4)	3083 (3)	27.0 (11)

Kristallographische Daten

C15	7506 (4)	8365 (4)	3699 (3)	27.0 (11)
C16	7779 (5)	9313 (4)	4381 (3)	31.7 (11)
C17	8791 (5)	10355 (4)	4453 (3)	34.0 (12)
C18	9544 (5)	10442 (4)	3842 (3)	34.9 (12)
C19	9275 (5)	9493 (4)	3164 (3)	28.5 (11)
C20	8424 (5)	5850 (4)	3812 (3)	26.3 (11)
C21	8872 (5)	6407 (4)	4664 (3)	27.9 (11)
C22	7911 (5)	6408 (4)	5152 (3)	32.8 (12)
C23	6528 (5)	5869 (4)	4795 (3)	34.0 (12)
C24	6078 (5)	5279 (4)	3956 (3)	31.3 (12)
C25	7020 (5)	5259 (4)	3466 (3)	27.0 (11)
C26	11281 (4)	6824 (4)	3741 (3)	25.1 (10)
C27	11983 (5)	6497 (4)	4414 (3)	31.6 (11)
C28	13264 (5)	7213 (4)	4884 (3)	35.7 (12)
C29	13872 (5)	8252 (4)	4662 (3)	36.5 (13)
C30	13203 (5)	8567 (4)	3994 (3)	34.8 (12)
C31	11899 (5)	7868 (4)	3526 (3)	30.8 (11)
C32	9841 (5)	4438 (4)	2846 (3)	26.2 (10)
C33	11053 (5)	4355 (4)	2626 (3)	31.1 (11)
C34	11240 (5)	3262 (4)	2351 (3)	33.5 (12)
C35	10224 (5)	2245 (4)	2300 (3)	37.8 (13)
C36	9011 (6)	2315 (4)	2511 (4)	42.0 (14)
C37	8810 (5)	3408 (4)	2788 (3)	34.8 (12)
Al1	16021.5 (15)	8955.4 (12)	7474.5 (10)	30.6 (4)
Cl2	14304.9 (13)	9589.5 (11)	7116.9 (9)	42.3 (3)
Cl3	16694.4 (13)	8359.6 (11)	6375.1 (9)	41.5 (3)
Cl4	15423.2 (14)	7493.3 (11)	8012.2 (10)	46.8 (4)
Cl5	17727.6 (14)	10327.1 (12)	8299.0 (9)	50.8 (4)
C38	5662 (10)	1167 (6)	-129 (8)	95 (5)
Cl8	7102 (5)	1570 (4)	655 (3)	109.0 (15)
Cl9	4715 (6)	-275 (4)	-400 (3)	121.8 (17)

[{CDP^{cycl}–Li–CDP^{cycl}}{Fe(N(SiMe₃)₂)₃}]·*n*-Pentan (4)

Verbindung	[{CDP ^{cycl} –Li–CDP ^{cycl} }{Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃ }]
CCDC	2035438
Summenformel	C ₇₄ H ₁₀₆ FeLiN ₃ P ₄ Si ₆
Molare Masse / g·mol ^{−1}	1392.82
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Zelldimensionen a / Å	17.3025(16)
Zelldimensionen b / Å	17.6660(15)
Zelldimensionen c / Å	28.179(2)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	90
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	8613.5(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ^{−3}	1.074
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ^{−1}	3.185
F(000)	2976.0
Kristallgröße / mm ³	0.44 × 0.41 × 0.39
Strahlungsart (Wellenlänge)	CuKα (λ = 1.54186)
Messbereich 2θ / °	6.274 to 150.198
Indexbereich	−21 ≤ h ≤ 21, −22 ≤ k ≤ 21, −23 ≤ l ≤ 34
Gemessene Reflexe	148810
Unabhängige Reflexe	8786 [R _{int} = 0.0738, R _{sigma} = 0.0246]
Daten/Restraints/Parameter	8786/15/413
GooF (für alle Reflexe)	0.850
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0563, wR ₂ = 0.1089
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.1262, wR ₂ = 0.1255
Maximale Restelektronendichte / e [−] ·Å ³	0.90/−0.74

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	10000	5598.7 (2)	2500	20.59 (11)
P2	4510.6 (3)	3564.7 (3)	4348.1 (2)	18.02 (11)
P1	3396.7 (3)	4740.1 (3)	4431.4 (2)	18.17 (12)
Si1	8791.2 (3)	6854.3 (3)	2843.3 (2)	22.69 (13)
Si2	8333.4 (4)	5829.3 (4)	2049.8 (2)	31.59 (15)
Si3	9660.7 (5)	4004.8 (4)	2989.7 (2)	42.10 (19)
N1	9000.9 (10)	6151.5 (10)	2448.4 (6)	23.2 (4)
N2	10000	4474.5 (14)	2500	31.5 (6)
C5	3417.0 (11)	5759.5 (11)	4404.1 (7)	20.8 (4)
C23	4333.0 (10)	2727.3 (11)	4714.8 (7)	19.9 (4)
C6	2777.1 (11)	6200.8 (11)	4519.5 (7)	22.9 (4)
C4	4045.2 (11)	3351.5 (11)	3779.8 (7)	21.5 (4)
C17	5539.4 (11)	3542.0 (11)	4218.4 (7)	20.1 (4)
C28	4431.2 (11)	1993.9 (11)	4541.9 (7)	22.9 (4)
C2	3093.0 (11)	4443.3 (11)	3842.9 (7)	20.8 (4)
C22	6055.4 (11)	3044.9 (12)	4434.9 (7)	23.1 (4)
C29	9536.1 (12)	6910.9 (12)	3324.5 (7)	25.6 (4)
C3	3196.2 (11)	3595.6 (11)	3769.1 (7)	23.5 (4)

Kristallographische Daten

C11	2583.5 (12)	4530.7 (11)	4825.0 (7)	22.9 (4)
C24	4072.6 (11)	2830.4 (12)	5176.8 (7)	25.4 (4)
C21	6834.9 (12)	3054.6 (13)	4310.1 (8)	28.7 (5)
C18	5818.3 (12)	4050.9 (12)	3880.1 (8)	28.8 (5)
C7	2808.8 (13)	6979.1 (12)	4465.0 (8)	29.5 (5)
C27	4265.6 (12)	1376.5 (12)	4827.3 (8)	28.8 (5)
C25	3918.1 (12)	2215.1 (14)	5463.8 (8)	31.5 (5)
C12	1858.3 (14)	4321.0 (13)	4665.3 (8)	33.6 (5)
C1	4255.8 (12)	4390.8 (11)	4592.8 (7)	23.1 (4)
C10	4085.5 (12)	6113.9 (13)	4235.9 (9)	32.5 (5)
C19	6594.6 (13)	4054.0 (14)	3756.1 (9)	35.8 (5)
C26	4009.8 (12)	1485.7 (14)	5288.3 (8)	33.1 (5)
C20	7099.7 (12)	3553.8 (13)	3970.3 (8)	32.0 (5)
C8	3470.5 (13)	7321.5 (13)	4291.1 (9)	34.5 (5)
C16	2714.0 (15)	4584.1 (15)	5311.4 (8)	38.5 (6)
C31	8749.2 (16)	7822.3 (13)	2566.3 (9)	37.9 (5)
C30	7841.2 (13)	6706.8 (15)	3158.2 (8)	36.8 (5)
C34	8796.3 (16)	5608.5 (15)	1465.8 (8)	41.8 (6)
C37	9092.0 (17)	4650.6 (14)	3387.0 (8)	41.2 (6)
C9	4108.3 (13)	6890.3 (14)	4175.9 (10)	39.3 (6)
C14	1405.1 (18)	4197.7 (14)	5466.7 (10)	49.0 (7)
C15	2126.8 (18)	4422.8 (16)	5630.5 (9)	48.8 (7)
C13	1271.7 (16)	4146.3 (16)	4985.5 (10)	49.1 (7)
C32	7841.2 (19)	4951.8 (18)	2275.4 (9)	55.1 (8)
C36	10451 (2)	3581.5 (17)	3369.1 (11)	66.6 (10)
C33	7560.4 (16)	6521.5 (19)	1886.2 (10)	54.9 (8)
C35	8995 (2)	3196.3 (16)	2846.4 (12)	71.5 (11)
Li1	5000	5000	5000	18.4 (9)

[[CDP^{Ph}–Na–CDP^{Ph}]{Fe(N(SiMe₃)₂)₃}]·*n*-Pentan (5)

Verbindung	[[CDP ^{Ph} –Na–CDP ^{Ph}]{Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃ }]
CCDC	
Summenformel	C ₉₇ H ₁₂₆ N ₃ Si ₆ P ₄ FeNa
Molare Masse / g·mol ^{−1}	1705.26
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	22.829(1)
Zelldimensionen b / Å	22.735(1)
Zelldimensionen c / Å	19.107(1)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	100.61(1)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	9747.3(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ^{−3}	1.162
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ^{−1}	0.343
F(000)	3640.0
Kristallgröße / mm ³	0.26 × 0.08 × 0.08
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	2.55 to 51.962
Indexbereich	−28 ≤ h ≤ 23, −27 ≤ k ≤ 27, −23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	56846
Unabhängige Reflexe	18881 [R _{int} = 0.1516, R _{sigma} = 0.1676]
Daten/Restraints/Parameter	18881/13/1048
GooF (für alle Reflexe)	0.829
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0689, wR ₂ = 0.1556
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.1430, wR ₂ = 0.1805
Maximale Restelektronendichte / e [−] ·Å ³	0.98/−0.59

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	6993.4 (3)	−1214.8 (3)	5812.5 (4)	36.88 (18)
C1	6794 (2)	1030 (2)	9805 (2)	40.2 (12)
P1	6142.3 (6)	719.5 (5)	9846.4 (6)	35.8 (3)
C2	5678 (2)	516.0 (19)	8991 (2)	34.4 (11)
C3	5088 (2)	668 (2)	8817 (3)	41.8 (12)
C4	4772 (2)	531 (2)	8136 (3)	45.9 (13)
C5	5050 (2)	244 (2)	7653 (3)	48.1 (13)
C6	5642 (2)	90 (2)	7839 (3)	44.7 (12)
C7	5963 (2)	231 (2)	8502 (3)	43.4 (12)
C8	6295 (2)	39.3 (19)	10352 (2)	35.7 (11)
C9	6571 (2)	76 (2)	11063 (3)	44.2 (12)
C10	6731 (2)	−425 (2)	11460 (3)	47.9 (13)
C11	6598 (3)	−973 (2)	11153 (3)	49.6 (14)
C12	6319 (3)	−1018 (2)	10457 (3)	49.8 (14)
C13	6166 (2)	−516 (2)	10061 (3)	44.9 (12)
C14	5644 (2)	1122 (2)	10323 (2)	37.3 (11)
C15	5332 (2)	848 (2)	10800 (3)	43.3 (12)
C16	4970 (2)	1183 (2)	11157 (3)	49.0 (13)

Kristallographische Daten

C17	4921 (2)	1777 (2)	11059 (3)	49.2 (13)
C18	5230 (3)	2054 (2)	10593 (3)	55.1 (15)
C19	5591 (3)	1726 (2)	10230 (3)	49.3 (13)
P2	6961.3 (6)	1561.5 (5)	9278.5 (7)	37.5 (3)
C20	6546 (2)	1583 (2)	8355 (2)	36.4 (11)
C21	5957 (2)	1762 (2)	8231 (3)	42.9 (12)
C22	5608 (3)	1708 (2)	7563 (3)	48.0 (13)
C23	5845 (3)	1473 (2)	7012 (3)	47.8 (13)
C24	6433 (3)	1306 (2)	7132 (3)	46.3 (13)
C25	6792 (2)	1359 (2)	7798 (3)	42.4 (12)
C26	6907 (2)	2310 (2)	9599 (3)	39.8 (11)
C27	6822 (3)	2798 (2)	9154 (3)	49.9 (13)
C28	6748 (3)	3350 (2)	9416 (3)	54.0 (15)
C29	6755 (3)	3424 (2)	10128 (3)	58.5 (16)
C30	6838 (3)	2947 (2)	10584 (3)	62.0 (17)
C31	6912 (3)	2389 (2)	10316 (3)	51.8 (14)
C32	7740 (2)	1479 (2)	9213 (2)	42.5 (12)
C33	7949 (3)	921 (3)	9084 (3)	52.1 (14)
C34	8538 (3)	824 (3)	9046 (3)	60.4 (16)
C35	8930 (3)	1286 (4)	9159 (3)	69.1 (19)
C36	8742 (3)	1835 (3)	9289 (3)	62.9 (17)
C37	8149 (2)	1941 (3)	9307 (3)	49.2 (13)
C38	8354 (2)	909 (2)	11786 (2)	40.6 (12)
P3	8904.4 (6)	435.7 (6)	11817.8 (7)	38.5 (3)
C39	8606 (2)	-208 (2)	11304 (3)	41.2 (12)
C40	8484 (2)	-183 (2)	10563 (3)	51.2 (14)
C41	8189 (3)	-644 (3)	10165 (3)	63.9 (17)
C42	8013 (3)	-1125 (3)	10505 (4)	70.9 (19)
C43	8123 (3)	-1160 (3)	11230 (4)	63.6 (17)
C44	8421 (3)	-703 (2)	11634 (3)	56.6 (15)
C45	9264 (2)	157 (2)	12685 (3)	40.6 (12)
C46	8911 (2)	55 (2)	13206 (3)	45.6 (13)
C47	9160 (3)	-145 (2)	13876 (3)	53.1 (14)
C48	9767 (3)	-263 (2)	14036 (3)	54.2 (14)
C49	10115 (3)	-169 (3)	13525 (3)	56.5 (15)
C50	9863 (2)	37 (2)	12857 (3)	47.8 (13)
C51	9519 (2)	662 (2)	11384 (3)	42.0 (12)
C52	9649 (3)	1248 (3)	11365 (3)	53.9 (14)
C53	10104 (3)	1442 (3)	11025 (3)	63.1 (16)
C54	10435 (3)	1048 (3)	10713 (3)	61.7 (16)
C55	10310 (2)	464 (3)	10735 (3)	56.4 (15)
C56	9858 (2)	259 (3)	11070 (3)	52.8 (14)
P4	8218.2 (6)	1466.2 (5)	12291.8 (6)	36.8 (3)
C57	8599 (2)	1469 (2)	13227 (2)	35.2 (11)
C58	8301 (2)	1349 (2)	13786 (2)	41.8 (12)
C59	8610 (3)	1298 (2)	14472 (3)	45.6 (13)
C60	9221 (3)	1370 (2)	14621 (3)	55.4 (15)
C61	9515 (3)	1502 (3)	14065 (3)	56.3 (15)
C62	9210 (3)	1545 (2)	13373 (3)	50.4 (14)
C63	8358 (2)	2202 (2)	11976 (3)	39.8 (12)
C64	8382 (3)	2689 (2)	12412 (3)	50.2 (14)
C65	8451 (3)	3251 (2)	12152 (3)	56.0 (15)
C66	8507 (3)	3317 (2)	11454 (3)	61.6 (16)
C67	8498 (3)	2831 (2)	11014 (3)	60.9 (16)
C68	8426 (3)	2271 (2)	11275 (3)	48.0 (13)
C69	7427 (2)	1487 (2)	12332 (2)	35.3 (11)
C70	7071 (2)	1987 (2)	12204 (2)	41.1 (12)
C71	6476 (2)	1969 (3)	12239 (3)	48.7 (13)
C72	6220 (3)	1456 (3)	12421 (3)	51.1 (14)
C73	6565 (2)	948 (2)	12554 (3)	46.1 (13)
C74	7159 (2)	966 (2)	12499 (2)	41.0 (12)
N1	7779.1 (18)	-1093.4 (17)	6443 (2)	39.5 (9)
Si1	7825.0 (7)	-630.1 (6)	7158.8 (8)	44.7 (4)
C75	7110 (3)	-244 (2)	7178 (3)	54.6 (14)
C76	8384 (3)	-28 (3)	7154 (3)	62.4 (16)
C77	8023 (3)	-1011 (3)	8046 (3)	62.3 (16)
Si2	8387.6 (6)	-1415.2 (6)	6204.3 (7)	42.1 (3)
C78	8226 (3)	-2180 (2)	5886 (3)	55.2 (14)
C79	8657 (2)	-1016 (3)	5456 (3)	55.4 (15)
C80	9050 (2)	-1483 (3)	6951 (3)	56.4 (15)
N2	6252.9 (17)	-1403.1 (16)	6186 (2)	38.3 (9)
Si3	5625.5 (7)	-1013.9 (6)	5864.2 (8)	43.1 (3)

C81	5761 (2)	-204 (2)	5807 (3)	44.8 (12)
C82	5255 (3)	-1258 (2)	4945 (3)	56.4 (15)
C83	5020 (3)	-1080 (2)	6409 (3)	58.3 (15)
Si4	6283.5 (7)	-1973.7 (6)	6770.4 (8)	42.4 (3)
C84	6224 (3)	-1717 (3)	7700 (3)	58.1 (15)
C85	7001 (2)	-2393 (2)	6873 (3)	45.7 (13)
C86	5684 (2)	-2538 (2)	6489 (3)	53.5 (14)
N3	6947.2 (19)	-1140.9 (17)	4763.4 (19)	41.7 (10)
Si5	6799.2 (7)	-1744.3 (7)	4234.8 (8)	48.3 (4)
C87	6209 (3)	-1608 (3)	3414 (3)	59.5 (16)
C88	7471 (3)	-2018 (3)	3893 (3)	62.3 (16)
C89	6521 (3)	-2382 (2)	4715 (3)	53.1 (14)
Si6	7023.6 (7)	-457.2 (6)	4434.8 (8)	46.6 (4)
C90	6295 (3)	-111 (2)	4026 (3)	55.6 (14)
C91	7399 (2)	71 (2)	5132 (3)	53.3 (14)
C92	7475 (3)	-446 (3)	3706 (3)	58.8 (15)
Na1	7593.5 (9)	681.8 (9)	10735.9 (10)	48.7 (5)
C93	643 (6)	3091 (8)	1095 (7)	72 (4)
C94	165 (5)	3156 (7)	1563 (5)	80 (4)
C95	466 (6)	3225 (7)	2349 (5)	71 (4)
C96	107 (6)	3158 (9)	2953 (5)	78 (5)
C97	379 (7)	3233 (7)	3747 (5)	84 (4)
C98	54 (16)	3402 (13)	2866 (14)	95 (13)
C99	186 (8)	2976 (14)	2288 (14)	108 (12)
C100	861 (8)	2996 (18)	2294 (17)	139 (15)
C101	1333 (11)	2766 (19)	1881 (11)	152 (16)
C102	952 (14)	2892 (18)	1144 (12)	95 (10)
C103	138 (11)	3041 (13)	3263 (12)	70 (8)
C104	499 (10)	3184 (13)	2678 (7)	74 (8)
C105	262 (9)	3037 (13)	1890 (7)	76 (8)
C106	788 (8)	3090 (30)	1492 (11)	148 (12)
C107	358 (14)	3130 (20)	771 (7)	148 (12)

[[CDP^{cycl}–Na–CDP^{cycl}]{Fe(N(SiMe₃)₂)₃}]·0.5 Toluol (6)

Verbindung	[[CDP ^{cycl} –Na–CDP ^{cycl}]{Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃ }]
CCDC	2035439
Summenformel	C _{77.5} H ₁₁₀ FeN ₃ NaP ₄ Si ₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1454.94
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	13.2647(6)
Zelldimensionen b / Å	16.1302(8)
Zelldimensionen c / Å	19.8995(9)
Zellwinkel α / °	100.276(4)
Zellwinkel β / °	92.373(4)
Zellwinkel γ / °	98.442(4)
Zellvolumen V / Å ³	4134.0(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.169
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.393
F(000)	1554.0
Kristallgröße / mm ³	0.463 × 0.438 × 0.394
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	2.598 to 53.716
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	40247
Unabhängige Reflexe	17558 [R _{int} = 0.0308, R _{sigma} = 0.0467]
Daten/Restraints/Parameter	17558/0/1002
GooF (für alle Reflexe)	0.954
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0361, wR ₂ = 0.0888
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0588, wR ₂ = 0.0941
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.42/-0.42

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	9888.5 (2)	7588.2 (2)	7360.2 (2)	26.15 (7)
P3	2438.3 (4)	3690.3 (3)	7257.5 (2)	26.63 (11)
P1	6435.3 (4)	1496.5 (3)	7668.2 (2)	27.13 (11)
P2	6097.4 (4)	2555.5 (3)	8914.6 (2)	27.26 (11)
P4	2992.6 (4)	2726.9 (3)	6020.8 (2)	25.23 (11)
Si6	10912.6 (4)	7458.8 (3)	5933.9 (2)	27.00 (11)
Si2	7468.7 (4)	7416.1 (4)	7145.5 (3)	31.00 (12)
Si1	8411.3 (4)	5832.3 (4)	6790.4 (3)	32.00 (13)
Si4	10431.7 (4)	9495.9 (4)	8204.8 (3)	36.09 (14)
Si5	12196.3 (4)	7311.2 (4)	7167.8 (3)	33.14 (13)
Na1	4618.3 (7)	2821.9 (6)	7449.5 (4)	53.5 (2)
N3	11058.1 (11)	7420.6 (10)	6784.4 (7)	27.5 (3)
N1	8511.7 (11)	6907.5 (10)	7068.4 (7)	28.6 (3)
N2	10103.1 (11)	8439.9 (11)	8235.7 (7)	33.2 (4)
C23	5577.7 (13)	842.3 (12)	6973.5 (9)	26.7 (4)
C11	4953.8 (14)	2841.9 (12)	9310.4 (9)	28.4 (4)
C39	4268.5 (14)	2858.6 (12)	5709.4 (9)	28.3 (4)
C45	1531.6 (13)	3372.2 (12)	7859.3 (9)	28.6 (4)

C33	2431.9 (13)	1650.9 (11)	5609.8 (8)	24.3 (4)
C51	3331.0 (14)	4563.9 (12)	7774.2 (9)	28.9 (4)
C24	4534.1 (14)	721.6 (12)	7061.6 (9)	30.5 (4)
C17	7612.1 (13)	1769.0 (12)	7254.2 (9)	30.6 (4)
C30	1723.0 (15)	4210.6 (13)	6693.9 (9)	32.3 (4)
C28	5927.2 (14)	434.8 (12)	6370.5 (9)	31.3 (4)
C38	1787.9 (13)	1164.7 (12)	5973.2 (9)	29.9 (4)
C5	7065.5 (14)	3482.9 (12)	9257.7 (9)	29.9 (4)
C34	2556.2 (13)	1327.6 (12)	4924.9 (9)	27.6 (4)
C2	6434.5 (15)	1696.4 (12)	9319.4 (9)	31.1 (4)
C3	7191.0 (15)	1209.6 (13)	8915.5 (9)	33.2 (4)
C26	4209.0 (15)	-184.2 (13)	5952.1 (10)	35.8 (5)
C1	5920.9 (14)	2318.0 (12)	8063.3 (9)	29.2 (4)
C4	6708.0 (15)	742.4 (12)	8207.8 (9)	32.6 (4)
C35	2034.8 (14)	536.5 (12)	4613.5 (9)	31.5 (4)
C27	5242.0 (15)	-81.3 (13)	5866.7 (9)	35.7 (5)
C25	3851.9 (14)	214.2 (13)	6553.5 (10)	33.9 (4)
C37	1271.3 (14)	369.5 (13)	5659.4 (10)	34.4 (4)
C36	1396.9 (14)	56.5 (12)	4981.0 (10)	34.2 (4)
C22	8325.0 (15)	1217.0 (14)	7104.6 (10)	39.1 (5)
C74	9731.2 (14)	7893.0 (13)	5720.1 (9)	33.5 (4)
C10	7310.3 (15)	4095.4 (14)	8867.1 (10)	40.1 (5)
C32	2252.9 (15)	3380.7 (12)	5599.9 (9)	32.5 (4)
C58	8073.1 (16)	5490.2 (13)	5846.3 (10)	37.6 (5)
C29	3014.0 (14)	2907.6 (12)	6870.2 (9)	29.3 (4)
C72	11986.0 (14)	8175.7 (13)	5645.7 (10)	34.0 (4)
C62	7757.9 (15)	8548.5 (13)	7030.5 (10)	38.8 (5)
C73	10841.3 (16)	6390.4 (13)	5352.6 (10)	41.2 (5)
C44	4890.9 (14)	2247.2 (13)	5762.9 (9)	32.7 (4)
C68	10653.0 (15)	9675.1 (13)	7319.1 (10)	38.8 (5)
C21	9178.2 (15)	1447.0 (16)	6760.5 (11)	47.1 (6)
C42	6304.0 (17)	3121.9 (16)	5399.7 (11)	48.3 (6)
C8	8489.9 (16)	4948.0 (14)	9755.1 (10)	41.3 (5)
C14	3146.5 (17)	3223.7 (16)	9870.7 (11)	45.6 (5)
C18	7781.1 (16)	2550.4 (14)	7050.1 (12)	45.7 (5)
C60	6383.2 (15)	6914.4 (15)	6491.4 (10)	42.6 (5)
C50	1576.7 (17)	2629.8 (15)	8097.5 (13)	51.2 (6)
C67	11643.7 (16)	10019.2 (15)	8732.6 (12)	50.8 (6)
C43	5904.2 (15)	2378.9 (14)	5610.2 (10)	40.7 (5)
C9	8008.3 (16)	4830.6 (15)	9115.8 (11)	44.8 (5)
C59	7416.1 (17)	5174.4 (15)	7202.1 (11)	48.9 (6)
C46	779.8 (19)	3844.6 (17)	8087.5 (11)	55.8 (7)
C40	4678.0 (17)	3597.7 (14)	5491.2 (11)	42.8 (5)
C48	161.5 (17)	2846.3 (17)	8775.1 (12)	53.2 (6)
C61	6950.4 (16)	7451.7 (17)	8012.9 (10)	49.5 (6)
C20	9327.7 (17)	2217.9 (16)	6550.9 (13)	55.7 (6)
C41	5691.1 (18)	3727.6 (15)	5338.4 (12)	52.9 (6)
C31A	2200.3 (18)	4248.7 (15)	6023.4 (10)	30.1 (7)
C54	4743.7 (19)	5911.7 (16)	8492.0 (13)	56.2 (7)
C57	9627.9 (16)	5429.4 (15)	6966.4 (14)	53.3 (6)
C19	8625.3 (18)	2773.0 (16)	6693.3 (14)	60.8 (7)
C66	9425.8 (18)	10157.4 (18)	8524.9 (11)	60.1 (7)
C47	91.3 (19)	3571.0 (19)	8540.4 (11)	58.8 (7)
C6	7574 (2)	3613.2 (15)	9897.9 (12)	66.2 (8)
C49	896 (2)	2372.8 (18)	8558.4 (15)	71.1 (8)
C7	8286 (2)	4331.3 (16)	10138.6 (13)	71.6 (9)
C56A	4191 (9)	4762 (6)	7517 (5)	38 (2)
C81	5834 (6)	9866 (6)	10216 (4)	38.3 (17)
C12A	4252 (6)	2290 (5)	9620 (7)	62 (3)
C16A	4643 (5)	3628 (3)	9309 (4)	28.9 (14)
C77	4260 (5)	9682 (6)	9560 (4)	39.4 (18)
C13A	3373 (6)	2539 (6)	9907 (7)	64 (3)
C76	5220 (5)	9466 (4)	9630 (3)	39.2 (14)
C52A	3021 (4)	5049 (3)	8353 (2)	33.9 (13)
C15A	3747 (4)	3858 (4)	9576 (4)	33.7 (15)
C53A	3716 (5)	5745 (4)	8691 (3)	40.3 (16)
C75	5601 (4)	8821 (4)	9098 (3)	57.5 (14)
C13B	3237 (4)	2372 (3)	9505 (3)	42.1 (12)
C1AA	4137 (4)	2213 (3)	9218 (3)	40.7 (12)
C15B	3992 (4)	3809 (3)	9942 (4)	53.8 (17)
C16B	4907 (4)	3646 (3)	9664 (4)	48.9 (15)
C53B	4170 (5)	5360 (5)	8866 (3)	62 (2)

Kristallographische Daten

C52B	3458 (5)	4714 (4)	8492 (2)	50.9 (19)
C56B	4090 (8)	5085 (6)	7472 (5)	43 (2)
C31B	1536 (9)	3693 (7)	5965 (5)	25 (3)
C55B	4781 (10)	5739 (7)	7857 (7)	42 (2)
C55A	4887 (13)	5449 (8)	7834 (8)	47 (3)
C80	5487 (6)	10443 (5)	10715 (3)	44.5 (17)
C79	4509 (6)	10638 (5)	10632 (4)	48.4 (16)
C78	3907 (6)	10251 (6)	10051 (3)	48.0 (19)
Si3	9967.8 (5)	8082.0 (5)	8987.3 (3)	52.99 (19)
C64	9096 (2)	8642 (2)	9568.8 (12)	87.9 (11)
C65	11207 (2)	8234 (2)	9525.3 (12)	78.8 (10)
C63	9446.0 (18)	6918.7 (18)	8853.9 (11)	61.9 (8)
C69A	11968 (10)	6987 (17)	8012 (9)	55 (4)
C71A	13007 (15)	6649 (14)	6507 (10)	36 (3)
C70A	13117 (14)	8420 (13)	7383 (9)	32 (2)
C69B	12048 (8)	6664 (8)	7876 (5)	40.4 (18)
C70B	13015 (11)	8281 (9)	7535 (8)	39 (2)
C71B	12928 (12)	6609 (11)	6672 (9)	44 (3)

[[CDP^{cycl}–Na(THF)–CDP^{cycl}]{Fe(N(SiMe₃)₂)₃}] (7)

Verbindung	[[CDP ^{cycl} –Na–CDP ^{cycl}]{Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃ }]
CCDC	
Summenformel	C ₈₅ H ₁₂₂ FeN ₃ NaOP ₄ Si ₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1573.11
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	orthorhombic
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen a / Å	18.7570(3)
Zelldimensionen b / Å	23.5982(3)
Zelldimensionen c / Å	40.1667(7)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	90
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	17779.0(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.175
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	3.196
F(000)	6736.0
Kristallgröße / mm ³	0.25 × 0.211 × 0.167
Strahlungsart (Wellenlänge)	CuKα (λ = 1.54186)
Messbereich 2θ / °	6.41 to 136
Indexbereich	–21 ≤ h ≤ 22, –28 ≤ k ≤ 15, –48 ≤ l ≤ 48
Gemessene Reflexe	177227
Unabhängige Reflexe	16053 [R _{int} = 0.0970, R _{sigma} = 0.0613]
Daten/Restraints/Parameter	16053/0/929
GooF (für alle Reflexe)	0.934
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0654, wR ₂ = 0.1572
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.1062, wR ₂ = 0.1743
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.70/–1.12

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	7220.1 (3)	4992.4 (3)	6599.9 (2)	34.49 (15)
P4	6003.4 (5)	3011.6 (4)	4067.4 (2)	34.5 (2)
P2	8913.5 (5)	1962.0 (4)	4625.6 (2)	33.8 (2)
P3	5773.6 (5)	1835.1 (4)	4155.0 (2)	33.7 (2)
P1	9347.5 (5)	2844.9 (4)	4185.4 (2)	34.0 (2)
Si3	5521.6 (6)	4954.4 (5)	6563.0 (3)	38.7 (3)
Si2	7275.0 (6)	3746.6 (5)	6293.7 (3)	38.0 (3)
Si6	8648.1 (6)	5337.7 (5)	6975.5 (3)	40.2 (3)
Si4	6219.6 (7)	4961.7 (5)	7234.2 (3)	41.9 (3)
Si1	7915.4 (6)	4712.1 (5)	5905.0 (3)	43.2 (3)
Si5	7792.0 (7)	6259.4 (5)	6656.7 (3)	47.2 (3)
Na1	7619.4 (8)	2285.0 (7)	3980.6 (4)	41.9 (4)
O1	7736.0 (16)	1879.3 (14)	3469.8 (7)	52.3 (8)
N1	7462.1 (16)	4446.5 (14)	6238.6 (7)	35.5 (7)
N3	7934.5 (17)	5560.6 (14)	6744.9 (8)	37.9 (7)
N2	6263.2 (17)	4958.2 (13)	6809.8 (7)	37.8 (8)
C23	8472 (2)	2102.9 (16)	5021.8 (8)	34.0 (8)
C39	6556.0 (19)	3411.0 (16)	3782.4 (9)	33.0 (8)

Kristallographische Daten

C17	8624 (2)	1240.5 (16)	4543.1 (9)	34.5 (8)
C11	9130 (2)	3581.5 (16)	4263.3 (8)	33.8 (8)
C51	5996 (2)	1261.7 (16)	3867.4 (9)	35.8 (8)
C45	5749 (2)	1460.1 (16)	4548.7 (9)	35.8 (8)
C44	7104 (2)	3766.7 (16)	3899.3 (9)	37.4 (9)
C33	5949 (2)	3498.9 (16)	4419.7 (9)	38.0 (9)
C5	9492 (2)	2817.4 (16)	3739.1 (9)	37.5 (9)
C12	9491 (2)	4033.8 (17)	4110.4 (9)	38.6 (9)
C24	7859 (2)	2433.1 (17)	5020.7 (9)	39.7 (9)
C29	6341.5 (19)	2371.5 (15)	4142.5 (9)	33.8 (8)
C50	5194 (2)	1086.0 (18)	4628.4 (10)	44.7 (10)
C34	5541 (2)	3991.0 (17)	4410.3 (10)	44.4 (10)
C2	10229 (2)	2752.5 (17)	4370.2 (9)	38.0 (9)
C13	9310 (2)	4592.2 (17)	4185.5 (10)	40.8 (9)
C38	6344 (2)	3385.5 (18)	4705.6 (9)	40.8 (9)
C16	8598 (2)	3705.8 (17)	4496.7 (9)	36.4 (9)
C1	8720 (2)	2398.9 (16)	4313.4 (9)	33.9 (8)
C15	8427 (2)	4265.2 (17)	4574.1 (9)	41.3 (9)
C46	6295 (2)	1541.4 (17)	4778.4 (9)	41.3 (9)
C73	8765 (2)	4555.5 (17)	6947.7 (9)	42.1 (10)
C66	6939 (2)	3571.1 (17)	6720.0 (9)	42.6 (10)
C32	4860 (2)	2022.7 (17)	4066.5 (9)	38.6 (9)
C52	6656 (2)	987.9 (16)	3904.0 (9)	40.0 (9)
C22	8185 (2)	929.1 (17)	4752.1 (10)	44.5 (10)
C31	4824 (2)	2456.1 (17)	3783.0 (9)	40.5 (9)
C18	8825 (2)	996.2 (18)	4237.4 (10)	45.4 (10)
C28	8691 (2)	1863.1 (19)	5323.1 (9)	46.4 (10)
C30	5098 (2)	3034.7 (16)	3897.9 (10)	39.5 (9)
C3	10190 (2)	2516.3 (16)	4724.6 (9)	37.4 (9)
C40	6482 (2)	3346.3 (18)	3440.0 (9)	43.3 (10)
C65	6577 (2)	3476.5 (18)	5994.7 (10)	47.4 (10)
C6	9993 (2)	2461.3 (18)	3594.0 (10)	46.2 (10)
C56	5546 (2)	1091.5 (18)	3610.3 (9)	44.9 (10)
C47	6293 (2)	1255.0 (19)	5082.2 (10)	48.4 (11)
C10	9034 (2)	3119.4 (18)	3527.1 (10)	47.3 (11)
C42	7450 (2)	3993.4 (18)	3338.1 (10)	46.5 (10)
C53	6853 (2)	561.0 (18)	3687.6 (10)	46.1 (10)
C36	5924 (3)	4245.6 (19)	4961.0 (10)	51.0 (11)
C43	7544 (2)	4055.7 (17)	3678.4 (10)	44.2 (10)
C14	8780 (2)	4710.0 (18)	4416.0 (10)	43.6 (10)
C37	6332 (2)	3760 (2)	4971.5 (10)	48.6 (11)
C4	9847 (2)	1923.5 (16)	4728.2 (10)	39.5 (9)
C41	6920 (2)	3631.7 (19)	3218.3 (10)	48.3 (11)
C20	8152 (3)	158.2 (18)	4364.7 (11)	50.1 (11)
C21	7950 (2)	393.2 (18)	4663.3 (11)	49.7 (11)
C26	7678 (2)	2273.1 (19)	5603.8 (10)	49.9 (11)
C49	5187 (3)	810.5 (18)	4935.4 (11)	50.4 (11)
C69	4874 (2)	5528.8 (19)	6672.6 (10)	49.9 (11)
C48	5736 (3)	891.2 (18)	5159.9 (10)	50.2 (11)
C35	5523 (3)	4357.2 (19)	4680.3 (11)	52.3 (11)
C25	7459 (2)	2512.3 (19)	5310.2 (10)	48.6 (11)
C67	5742 (2)	5058.5 (18)	6109.6 (10)	47.2 (10)
C80	4412 (3)	2287 (2)	2848.6 (10)	49.4 (11)
C85	4652 (3)	2857.4 (19)	2867.2 (10)	52.2 (12)
C19	8597 (2)	453.9 (18)	4153.5 (10)	48.6 (11)
C55	5748 (3)	655.1 (19)	3396.5 (10)	50.3 (11)
C68	5018 (2)	4269.8 (19)	6579.7 (10)	50.3 (11)
C57	8337 (2)	1554 (2)	3350.7 (11)	53.2 (12)
C81	4902 (3)	1876.6 (19)	2754.1 (10)	50.3 (11)
C27	8295 (3)	1946 (2)	5612.5 (10)	53.3 (12)
C9	9100 (3)	3074 (2)	3183.0 (10)	57.6 (13)
C64	8079 (2)	3284.8 (19)	6235.5 (11)	53.2 (12)
C78	6849 (2)	6386.4 (18)	6523.0 (11)	49.5 (11)
C70	6952 (2)	4546 (2)	7436.6 (9)	53.3 (12)
C60	7215 (2)	1892 (2)	3205.2 (10)	57.1 (12)
C75	9514 (2)	5656.7 (19)	6845.3 (11)	51.1 (11)
C62	8856 (2)	4873 (2)	6004.7 (10)	52.6 (12)
C54	6399 (3)	390.3 (19)	3434.3 (10)	50.5 (11)
C8	9613 (3)	2728.7 (19)	3045.6 (10)	52.2 (12)
C84	5346 (3)	2990 (2)	2784.8 (10)	54.3 (12)
C7	10057 (3)	2424 (2)	3251.3 (11)	56.0 (12)
C58	8275 (3)	1528 (2)	2973.1 (11)	65.1 (14)

C71	5393 (2)	4620 (2)	7400.3 (10)	55.5 (12)
C82	5601 (3)	2021 (2)	2675.1 (11)	59.0 (12)
C76	8381 (3)	6537 (2)	6313.8 (13)	64.6 (14)
C74	8558 (3)	5523 (2)	7430.0 (10)	56.3 (12)
C83	5821 (3)	2581 (2)	2689.6 (11)	60.1 (13)
C61	7500 (3)	5372 (2)	5739.7 (12)	68.7 (15)
C77	7959 (3)	6745.0 (19)	7018.5 (13)	66.0 (14)
C72	6260 (3)	5688 (2)	7416.3 (11)	63.3 (14)
C79	3656 (3)	2144 (2)	2916.9 (13)	69.6 (15)
C59	7646 (3)	1913 (2)	2892.3 (11)	65.3 (14)
C63	7958 (3)	4237 (3)	5529.6 (11)	80.1 (18)

CDP^{NMe2} (8)

Verbindung	CDP ^{NMe2}
CCDC	
Summenformel	C _{7.25} H ₈ N _{0.5} P _{0.5}
Molare Masse / g·mol ⁻¹	117.63
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	orthorhombic
Raumgruppe	Cmcm
Zelldimensionen a / Å	17.4201(10)
Zelldimensionen b / Å	7.0538(4)
Zelldimensionen c / Å	9.9169(8)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	90
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	1218.57(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.282
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.199
F(000)	500.0
Kristallgröße / mm ³	0.225 × 0.113 × 0.08
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	4.676 to 53.454
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 22, -7 ≤ k ≤ 8, -12 ≤ l ≤ 11
Gemessene Reflexe	3572
Unabhängige Reflexe	712 [R _{int} = 0.0411, R _{sigma} = 0.0207]
Daten/Restraints/Parameter	712/0/86
GooF (für alle Reflexe)	1.160
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0937
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0951
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.26/-0.25

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
P1	5000	5351.6 (11)	3397.8 (8)	20.7 (2)
N1	5000	3480 (3)	2500	37.3 (6)
C2	4315.2 (10)	2267 (3)	2500	34.1 (5)

C7	6988 (3)	8416 (9)	3342 (6)	25.2 (11)
C5	6630 (2)	7967 (5)	1025 (4)	28.4 (7)
C8	6342 (2)	7385 (5)	3733 (3)	24.7 (7)
C1	5000	5000	5000	28.1 (10)
C4	5986.4 (19)	6947 (4)	1429 (4)	25.4 (6)
C3	5836.6 (14)	6665 (3)	2786 (2)	19.2 (8)
C6	7130 (4)	8703 (10)	1990 (7)	23.8 (10)

[HCDP^{NEt2}]⁺Cl⁻ (9)

Verbindung	CDP ^{NEt2}
CCDC	
Summenformel	C ₃₃ H ₄₁ ClN ₂ P ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	563.07
Messtemperatur / K	100.0
Kristallsystem	orthorhombic
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen a / Å	15.4732(4)
Zelldimensionen b / Å	19.3799(5)
Zelldimensionen c / Å	20.1572(5)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	90
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	6044.5(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.237
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	2.295
F(000)	2400.0
Kristallgröße / mm ³	0.084 × 0.071 × 0.054
Strahlungsart (Wellenlänge)	CuKα (λ = 1.54186)
Messbereich 2θ / °	8.528 to 135.974
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	35081
Unabhängige Reflexe	5502 [R _{int} = 0.1019, R _{sigma} = 0.0602]
Daten/Restraints/Parameter	5502/0/351
GooF (für alle Reflexe)	0.896
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0420, wR ₂ = 0.0895
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0768, wR ₂ = 0.0976
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.34/-0.28

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
P2	5096.3 (4)	3197.8 (3)	3871.1 (3)	29.84 (15)
P1	3925.0 (4)	2060.8 (3)	3360.4 (3)	30.12 (15)
Cl1	6607.7 (4)	996.7 (3)	3992.0 (3)	43.03 (17)
N1	3966.8 (13)	1762.2 (9)	2596.2 (10)	34.2 (5)
N2	4715.2 (13)	3321.6 (9)	4635.7 (10)	34.0 (5)
C8	4652.4 (16)	3867.8 (11)	3346.0 (12)	31.8 (5)

C2	6250.5 (15)	3348.9 (11)	3867.3 (12)	31.3 (5)
C18	3084.4 (15)	2703.2 (11)	3433.5 (12)	29.2 (5)
C23	2761.6 (15)	2907.9 (11)	4050.3 (12)	32.8 (6)
C24	3594.2 (16)	1337.8 (11)	3869.7 (12)	32.8 (6)
C7	6571.4 (16)	4023.6 (12)	3828.8 (12)	34.2 (6)
C13	4965.9 (16)	3903.0 (12)	2704.2 (12)	35.0 (6)
C1	4897.5 (17)	2393.2 (12)	3584.2 (12)	32.1 (6)
C19	2784.0 (16)	3028.2 (12)	2861.5 (12)	35.8 (6)
C3	6830.8 (16)	2804.7 (12)	3949.1 (12)	36.0 (6)
C22	2157.6 (16)	3437.2 (12)	4095.0 (13)	36.3 (6)
C25	2738.3 (17)	1221.1 (12)	4040.0 (13)	37.8 (6)
C6	7451.5 (17)	4154.1 (13)	3877.8 (12)	38.8 (6)
C9	4003.0 (17)	4324.1 (12)	3540.1 (13)	38.8 (6)
C11	4011.2 (17)	4839.5 (12)	2450.4 (14)	41.3 (6)
C20	2179.0 (16)	3554.7 (13)	2907.4 (13)	39.1 (6)
C12	4650.8 (17)	4385.3 (12)	2255.9 (13)	38.4 (6)
C21	1871.8 (16)	3756.6 (13)	3520.2 (14)	40.6 (6)
C30	3250.8 (17)	1326.0 (12)	2339.7 (13)	39.9 (6)
C29	4228.0 (18)	881.1 (12)	4085.2 (13)	40.0 (6)
C28	3989 (2)	313.8 (13)	4472.7 (14)	46.0 (7)
C5	8014.6 (17)	3611.2 (14)	3961.9 (13)	42.8 (7)
C26	2512.6 (19)	657.8 (12)	4428.0 (13)	42.5 (6)
C4	7705.0 (17)	2944.7 (14)	3996.7 (13)	42.1 (6)
C10	3695.1 (17)	4808.2 (12)	3092.0 (15)	43.2 (7)
C16	4610.5 (17)	2719.7 (12)	5074.1 (13)	38.8 (6)
C32	4601.8 (18)	2024.5 (13)	2115.4 (13)	41.4 (6)
C14	4916 (2)	3966.1 (13)	4992.9 (14)	48.7 (7)
C31	3473.1 (19)	565.7 (12)	2305.6 (14)	48.4 (7)
C27	3140 (2)	209.2 (13)	4646.3 (13)	44.7 (7)
C17	5436 (2)	2404.6 (16)	5338.0 (15)	57.5 (8)
C15	4154 (2)	4224.6 (14)	5407.2 (16)	64.8 (10)
C33	5404 (2)	1592.6 (16)	2047.1 (16)	58.3 (8)

[CDP^{Ph}-PCl₂][Cl] (10)

Verbindung	[CDP ^{Ph} -PCl ₂][Cl]
CCDC	1908265
Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ P ₃ Cl ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	673.87
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	10.687(1)
Zelldimensionen b / Å	11.378(1)
Zelldimensionen c / Å	15.429(1)
Zellwinkel α / °	72.67(1)
Zellwinkel β / °	73.44(1)
Zellwinkel γ / °	65.28(1)
Zellvolumen V / Å ³	1598.7(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.400
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.464
F(000)	696.0
Kristallgröße / mm ³	0.33 × 0.23 × 0.22
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	4.414 to 54.366
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	80804
Unabhängige Reflexe	7085 [R _{int} = 0.0339, R _{sigma} = 0.0140]
Daten/Restraints/Parameter	7085/0/388
GooF (für alle Reflexe)	1.063
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0262, wR ₂ = 0.0633
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0307, wR ₂ = 0.0656
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.43/-0.26

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	6759.0 (13)	2991.2 (12)	2046.3 (8)	10.2 (2)
P1	6220.5 (3)	2251.4 (3)	3192.3 (2)	9.10 (7)
C2	4468.5 (13)	3269.2 (12)	3682.3 (8)	11.6 (2)
C3	4321.4 (14)	4119.9 (13)	4231.3 (9)	14.9 (3)
C4	3002.1 (15)	4982.7 (13)	4554.6 (10)	18.3 (3)
C5	1821.8 (14)	5004.6 (13)	4333.3 (10)	19.3 (3)
C6	1957.1 (14)	4146.7 (14)	3802.4 (10)	18.2 (3)
C7	3270.8 (14)	3278.1 (13)	3476.7 (9)	14.6 (3)
C8	7320.2 (13)	2038.2 (12)	3966.3 (9)	11.6 (2)
C9	8569.4 (13)	2273.6 (12)	3653.7 (9)	13.0 (2)
C10	9420.7 (14)	2011.6 (13)	4275.0 (9)	16.0 (3)
C11	9029.5 (14)	1512.7 (14)	5203.5 (10)	17.9 (3)
C12	7786.4 (14)	1264.9 (14)	5522.8 (9)	17.8 (3)
C13	6928.3 (14)	1535.4 (13)	4909.0 (9)	14.6 (3)
C14	6243.3 (13)	614.0 (12)	3286.0 (9)	12.1 (2)
C15	7111.4 (14)	-484.7 (13)	3821.0 (9)	15.9 (3)
C16	7099.0 (16)	-1734.5 (14)	3917.9 (10)	21.3 (3)

C17	6245.3 (17)	-1902.2 (14)	3475.8 (10)	22.6 (3)
C18	5397.5 (15)	-822.0 (14)	2931.5 (10)	19.5 (3)
C19	5388.0 (14)	435.5 (13)	2836.9 (9)	14.8 (3)
P2	7714.2 (3)	2090.2 (3)	1163.0 (2)	9.04 (7)
C20	8877.5 (13)	468.2 (12)	1616.4 (8)	11.2 (2)
C21	9934.4 (13)	363.0 (13)	2035.1 (9)	13.5 (2)
C22	10823.7 (14)	-878.3 (14)	2404.4 (9)	17.2 (3)
C23	10651.7 (15)	-2010.4 (14)	2381.4 (9)	19.8 (3)
C24	9591.8 (15)	-1907.8 (13)	1981.5 (9)	19.1 (3)
C25	8711.4 (14)	-677.6 (13)	1591.2 (9)	14.0 (3)
C26	8684.3 (13)	3004.5 (12)	265.5 (8)	11.4 (2)
C27	7939.8 (14)	3998.6 (13)	-393.2 (9)	14.4 (3)
C28	8563.5 (14)	4809.9 (13)	-1066.4 (9)	16.2 (3)
C29	9945.1 (15)	4618.0 (14)	-1102.5 (9)	17.9 (3)
C30	10701.0 (15)	3611.3 (15)	-473.6 (10)	19.8 (3)
C31	10078.2 (14)	2808.8 (13)	221.4 (9)	15.3 (3)
C32	6624.5 (13)	1887.3 (12)	554.9 (8)	11.0 (2)
C33	5172.3 (13)	2491.1 (13)	752.2 (9)	13.0 (2)
C34	4347.5 (14)	2323.8 (13)	277.4 (9)	15.5 (3)
C35	4973.9 (14)	1560.0 (13)	-390.5 (9)	15.8 (3)
C36	6427.2 (14)	966.5 (13)	-602.9 (9)	15.1 (3)
C37	7256.1 (13)	1140.2 (13)	-139.4 (9)	13.3 (2)
P3	6399.6 (4)	4706.3 (3)	1636.0 (2)	13.16 (7)
Cl1	4217.3 (3)	5616.2 (3)	1844.9 (2)	18.73 (8)
Cl2	6675.3 (4)	5323.4 (3)	2693.6 (2)	20.63 (8)
Cl3	2025.4 (3)	1799.5 (3)	2289.4 (2)	19.25 (8)

[CDP^{Ph}–AsCl₂][GaCl₄] (11)

Verbindung	[CDP ^{Ph} –AsCl ₂][GaCl ₄]
CCDC	1908266
Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ AsCl ₆ GaP ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	893.89
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	10.712
Zelldimensionen b / Å	12.927
Zelldimensionen c / Å	15.149
Zellwinkel α / °	67.32
Zellwinkel β / °	72.37
Zellwinkel γ / °	89.54
Zellvolumen V / Å ³	1830.5
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.622
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	2.202
F(000)	896.0
Kristallgröße / mm ³	0.218 × 0.158 × 0.085
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.082 to 52
Indexbereich	–13 ≤ h ≤ 13, –15 ≤ k ≤ 15, –18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	27030
Unabhängige Reflexe	27030 [R _{int} = ?, R _{sigma} = 0.0389]
Daten/Restraints/Parameter	27030/0/425
GooF (für alle Reflexe)	1.051
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0415, wR ₂ = 0.1302
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0839, wR ₂ = 0.1422
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.33/–0.78

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
As1	2168.5 (4)	5613.8 (4)	4099.2 (3)	18.30 (14)
Ga1	1586.0 (5)	324.7 (4)	6535.2 (4)	20.81 (15)
Cl1	1091.3 (11)	3913.0 (9)	4814.7 (8)	21.9 (2)
Cl2	4101.1 (11)	5070.6 (10)	4294.0 (9)	26.0 (3)
Cl6	3355.0 (12)	–526.8 (10)	6416.8 (10)	29.4 (3)
Cl4	–83.8 (12)	–894.2 (10)	7691.1 (9)	31.6 (3)
Cl3	1852.7 (12)	1665 (1)	7021.8 (9)	28.1 (3)
P2	3356.7 (11)	7225.7 (9)	1907.8 (8)	16.5 (2)
P1	1925.7 (11)	4958.6 (9)	2287.4 (8)	15.7 (2)
Cl5	1232.0 (12)	967.2 (10)	5106.2 (9)	29.5 (3)
C3	2310 (5)	8521 (4)	3025 (4)	23.7 (10)
C36	3719 (5)	6157 (4)	–752 (3)	20.6 (9)
C2	3357 (4)	7955 (3)	2715 (3)	18.5 (9)
C7	4417 (5)	7895 (4)	3086 (3)	23.7 (10)
C8	2642 (4)	8022 (3)	952 (3)	18.8 (9)
C12	701 (5)	8717 (4)	557 (4)	24.2 (10)
C10	2741 (5)	9042 (4)	–785 (3)	25.7 (10)

C19	5707 (4)	6295 (4)	1420 (3)	21.5 (10)
C13	1304 (4)	8153 (3)	1258 (3)	20.0 (9)
C14	5099 (4)	7272 (4)	1271 (3)	19.2 (9)
C33	1178 (5)	5945 (4)	544 (3)	21.2 (9)
C37	3468 (4)	5692 (4)	282 (3)	19.4 (9)
C15	5856 (5)	8322 (4)	677 (3)	22.8 (10)
C11	1424 (5)	9161 (4)	-471 (4)	27.9 (11)
C20	2748 (4)	3700 (4)	2453 (3)	18.2 (9)
C22	4144 (5)	2413 (4)	3191 (4)	25.3 (11)
C1	2482 (4)	5895 (3)	2694 (3)	16.2 (9)
C29	-2557 (5)	4016 (4)	3593 (3)	25.7 (10)
C6	4400 (5)	8369 (4)	3764 (4)	25.9 (10)
C27	-393 (5)	3458 (4)	3111 (3)	22 (1)
C23	3993 (5)	1768 (4)	2677 (4)	25.7 (11)
C25	2607 (4)	3044 (4)	1934 (4)	22.4 (10)
C9	3360 (5)	8465 (4)	-83 (3)	22.5 (10)
C18	7058 (5)	6369 (4)	959 (4)	25.7 (10)
C24	3217 (5)	2074 (4)	2058 (4)	26.1 (11)
C4	2320 (5)	9001 (4)	3692 (4)	26.6 (11)
C21	3526 (4)	3383 (4)	3079 (3)	20.5 (9)
C32	2203 (4)	5594 (3)	936 (3)	17.8 (9)
C31	-649 (4)	5349 (4)	3004 (3)	19.5 (9)
C35	2702 (5)	6514 (4)	-1137 (3)	23.3 (10)
C16	7203 (5)	8391 (4)	213 (4)	25.7 (10)
C26	163 (4)	4542 (4)	2866 (3)	17.9 (9)
C34	1438 (5)	6405 (4)	-495 (4)	24.2 (10)
C30	-2009 (4)	5086 (4)	3355 (3)	22.9 (10)
C17	7798 (5)	7409 (4)	353 (4)	26.4 (11)
C28	-1757 (5)	3200 (4)	3474 (4)	26.6 (11)
C5	3356 (5)	8919 (4)	4072 (3)	25.1 (10)

CDP^{Ph}-SbCl₃·0.5C₄H₁₀O (12)

Verbindung	CDP ^{Ph} -SbCl ₃ ·0.5C ₄ H ₁₀ O
CCDC	1908267
Summenformel	C ₃₉ H ₃₅ P ₂ Cl ₃ SbO _{0.5}
Molare Masse / g·mol ⁻¹	801.71
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen a / Å	10.541(1)
Zelldimensionen b / Å	39.489(2)
Zelldimensionen c / Å	17.598(1)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	104.51(1)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	7091.6(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	8
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.502
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	1.124
F(000)	3240.0
Kristallgröße / mm ³	0.28 × 0.04 × 0.04
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.158 to 51.768
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -48 ≤ k ≤ 48, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	18225
Unabhängige Reflexe	12043 [R _{int} = 0.0516, R _{sigma} = 0.1247]
Daten/Restraints/Parameter	12043/2/823
GooF (für alle Reflexe)	0.927
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.0921
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0770, wR ₂ = 0.0976
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.66/-0.72

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb1	-1.8 (7)	2327.9 (2)	-0.3 (4)	20.66 (19)
Sb2	-2522.2 (8)	4803.4 (2)	-806.3 (4)	22.7 (2)
Cl1	-1108 (3)	2702.7 (8)	-1010.4 (15)	26.2 (6)
Cl2	-2003 (3)	2318.0 (9)	598.0 (17)	30.1 (8)
Cl3	2219 (3)	2418.9 (9)	-491.8 (17)	30.2 (8)
Cl4	-2853 (3)	5197.7 (8)	147.5 (16)	31.2 (7)
Cl5	104 (3)	4902.9 (9)	-300.5 (17)	30.7 (8)
Cl6	-5011 (3)	4762.3 (9)	-1370.3 (17)	30.2 (8)
C1	-513 (12)	1881 (3)	-707 (6)	17 (3)
P1	-1517 (3)	1877.9 (7)	-1654.7 (16)	18.1 (7)
C2	-1782 (12)	1442 (3)	-2010 (6)	21 (3)
C3	-800 (13)	1285 (3)	-2275 (6)	23 (3)
C4	-955 (14)	949 (4)	-2503 (7)	30 (3)
C5	-2076 (14)	777 (3)	-2496 (7)	28 (3)
C6	-3062 (13)	935 (3)	-2256 (7)	26 (3)
C7	-2943 (12)	1279 (3)	-2004 (6)	22 (3)
C8	-3093 (12)	2058 (3)	-1701 (6)	23 (3)

C9	-3708 (13)	1993 (3)	-1099 (7)	24 (3)
C10	-4923 (13)	2125 (3)	-1098 (7)	27 (3)
C11	-5598 (13)	2327 (3)	-1724 (7)	24 (3)
C12	-4979 (13)	2402 (3)	-2330 (6)	29 (3)
C13	-3773 (13)	2274 (3)	-2325 (7)	27 (3)
C14	-944 (12)	2078 (3)	-2433 (6)	18 (3)
C15	151 (12)	2282 (3)	-2301 (6)	22 (3)
C16	500 (14)	2441 (3)	-2941 (7)	28 (3)
C17	-268 (13)	2391 (3)	-3688 (7)	29 (3)
C18	-1323 (14)	2177 (3)	-3833 (7)	27 (3)
C19	-1674 (13)	2013 (3)	-3203 (6)	25 (3)
P2	244 (3)	1523.5 (8)	-234.0 (16)	17.7 (6)
C20	-830 (12)	1160 (3)	-268 (6)	18 (3)
C21	-2021 (13)	1209 (3)	-38 (7)	26 (3)
C22	-2794 (14)	939 (3)	-2 (6)	27 (3)
C23	-2513 (13)	618 (3)	-227 (7)	27 (3)
C24	-1343 (13)	568 (3)	-456 (7)	29 (3)
C25	-543 (13)	841 (3)	-488 (6)	27 (3)
C26	1723 (13)	1377 (3)	-512 (6)	24 (3)
C27	2394 (15)	1101 (4)	-149 (8)	32 (4)
C28	3483 (15)	983 (3)	-359 (7)	33 (3)
C29	3873 (12)	1133 (3)	-975 (7)	26 (3)
C30	3169 (13)	1414 (3)	-1345 (6)	24 (3)
C31	2082 (14)	1544 (3)	-1120 (7)	27 (3)
C32	891 (12)	1638 (3)	800 (6)	20 (3)
C33	145 (14)	1583 (3)	1344 (7)	29 (3)
C34	649 (15)	1693 (4)	2119 (7)	34 (3)
C35	1833 (14)	1848 (3)	2343 (7)	33 (3)
C36	2556 (13)	1899 (4)	1796 (7)	28 (3)
C37	2078 (13)	1787 (3)	1031 (6)	30 (3)
C38	-2369 (14)	4368 (3)	-74 (7)	26 (3)
P3	-2093 (3)	4004.6 (8)	-555.6 (16)	19.2 (7)
C39	-3292 (12)	3671 (3)	-613 (6)	16 (3)
C40	-2978 (13)	3334 (3)	-403 (6)	24 (3)
C41	-3977 (14)	3098 (3)	-470 (6)	27 (3)
C42	-5253 (14)	3188 (3)	-752 (6)	27 (3)
C43	-5579 (16)	3529 (4)	-963 (7)	34 (4)
C44	-4614 (12)	3762 (3)	-888 (6)	22 (3)
C45	-2126 (14)	4128 (3)	-1550 (6)	26 (3)
C46	-929 (15)	4237 (3)	-1693 (7)	32 (3)
C47	-897 (19)	4344 (4)	-2444 (8)	48 (5)
C48	-2031 (17)	4341 (4)	-3045 (8)	43 (4)
C49	-3181 (18)	4231 (4)	-2904 (8)	46 (4)
C50	-3251 (14)	4115 (3)	-2167 (7)	27 (3)
C51	-480 (11)	3826 (3)	-230 (6)	19 (3)
C52	-123 (13)	3538 (3)	-595 (7)	23 (3)
C53	1144 (14)	3416 (3)	-382 (7)	28 (3)
C54	2075 (13)	3579 (3)	191 (7)	26 (3)
C55	1750 (13)	3872 (3)	542 (6)	25 (3)
C56	471 (13)	3989 (3)	332 (6)	21 (3)
P4	-2649 (3)	4355.3 (7)	862.5 (16)	19.7 (7)
C57	-4171 (13)	4547 (3)	911 (7)	25 (3)
C58	-5319 (14)	4475 (3)	350 (7)	30 (3)
C59	-6500 (14)	4611 (3)	368 (7)	29 (3)
C60	-6559 (15)	4847 (3)	957 (7)	27 (3)
C61	-5442 (14)	4922 (3)	1525 (7)	31 (3)
C62	-4232 (13)	4786 (3)	1504 (6)	27 (3)
C63	-1399 (13)	4548 (3)	1638 (6)	19 (3)
C64	-411 (12)	4746 (3)	1488 (6)	22 (3)
C65	528 (13)	4895 (3)	2119 (6)	27 (3)
C66	447 (12)	4835 (3)	2884 (6)	26 (3)
C67	-564 (14)	4636 (3)	3031 (7)	31 (3)
C68	-1437 (13)	4489 (3)	2425 (6)	23 (3)
C69	-2639 (13)	3919 (3)	1190 (6)	23 (3)
C70	-1457 (13)	3758 (3)	1450 (6)	23 (3)
C71	-1384 (14)	3418 (3)	1662 (7)	25 (3)
C72	-2522 (15)	3240 (3)	1620 (7)	31 (3)
C73	-3726 (13)	3409 (3)	1404 (6)	25 (3)
C74	-3768 (12)	3745 (3)	1184 (6)	20 (3)
O1	7389 (17)	1353 (4)	1843 (9)	98 (5)
C75	6650 (20)	1659 (5)	1783 (11)	78 (6)
C76	5566 (16)	1679 (4)	1041 (9)	47 (4)

C77	6980 (20)	1072 (4)	2142 (12)	78 (6)
C78	7831 (19)	781 (5)	2167 (12)	82 (7)

CDP^{Ph}-BiCl₃ (13)

Verbindung	CDP ^{Ph} -BiCl ₃
CCDC	1908268
Summenformel	C ₃₇ H ₃₀ P ₂ Cl ₃ Bi
Molare Masse / g·mol ⁻¹	851.88
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	12.931(1)
Zelldimensionen b / Å	15.347(1)
Zelldimensionen c / Å	16.821(1)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	99.34(1)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	3293.9(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.718
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	5.719
F(000)	1664.0
Kristallgröße / mm ³	0.19 × 0.16 × 0.11
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.614 to 51.782
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	19196
Unabhängige Reflexe	6347 [R _{int} = 0.034, R _{sigma} = 0.0375]
Daten/Restraints/Parameter	6347/0/389
Goof (für alle Reflexe)	0.974
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0209, wR ₂ = 0.0436
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0259, wR ₂ = 0.0448
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.08/-0.97

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	1306.1 (2)	5184.2 (2)	1149.2 (2)	18.43 (4)
Cl1	-204.9 (5)	3964.5 (4)	638.1 (4)	23.11 (14)
Cl2	2856.9 (5)	6409.1 (4)	1301.3 (4)	24.66 (14)
Cl3	332.1 (5)	5774.8 (5)	2197.2 (4)	24.98 (14)
C1	2312.1 (18)	4296.7 (17)	2048.3 (15)	16.9 (5)
P1	2260.8 (5)	4214.9 (4)	3059.0 (4)	17.32 (14)
C2	1133.1 (19)	3634.7 (17)	3301.9 (16)	19.2 (5)
C3	1141 (2)	3296.1 (18)	4075.8 (17)	22.3 (6)
C4	253 (2)	2903.8 (18)	4271.1 (18)	24.8 (6)
C5	-644 (2)	2834.7 (18)	3695.1 (19)	26.5 (6)
C6	-646 (2)	3153.4 (19)	2925.5 (18)	26.4 (6)
C7	231 (2)	3555.0 (18)	2729.2 (17)	21.5 (6)

C8	2268 (2)	5261.7 (18)	3561.6 (16)	20.9 (6)
C9	1663 (2)	5398.7 (19)	4164.5 (18)	25.2 (6)
C10	1681 (2)	6196 (2)	4544.6 (18)	30.5 (7)
C11	2284 (2)	6873 (2)	4326.3 (19)	29.9 (7)
C12	2896 (2)	6739 (2)	3734.7 (18)	28.2 (6)
C13	2880 (2)	5935.8 (18)	3347.9 (17)	23.6 (6)
C14	3386.7 (19)	3632.1 (18)	3590.2 (16)	19.4 (5)
C15	4271.0 (19)	4083 (2)	3969.8 (16)	22.1 (6)
C16	5138 (2)	3627 (2)	4352.7 (17)	25.4 (6)
C17	5132 (2)	2722 (2)	4359.0 (17)	26.2 (6)
C18	4256 (2)	2274 (2)	3987.8 (17)	25.7 (6)
C19	3385 (2)	2724.5 (19)	3605.0 (17)	22.4 (6)
P2	3167.9 (5)	3709.4 (4)	1585.3 (4)	17.57 (14)
C20	4527.0 (19)	3863.3 (18)	2028.7 (15)	20.1 (5)
C21	4871 (2)	4725.4 (18)	2139.0 (16)	21.2 (6)
C22	5903 (2)	4892.0 (19)	2468.4 (17)	23.8 (6)
C23	6587 (2)	4211.1 (19)	2710.0 (17)	25.3 (6)
C24	6242 (2)	3357 (2)	2628.6 (17)	24.4 (6)
C25	5209 (2)	3178.8 (19)	2284.4 (16)	22.4 (6)
C26	3015.6 (19)	4076.9 (18)	545.7 (16)	20.0 (5)
C27	3622 (2)	4731.4 (18)	269.9 (17)	22.8 (6)
C28	3371 (2)	5041 (2)	-509.0 (18)	26.3 (6)
C29	2518 (2)	4703 (2)	-1022.8 (17)	26.9 (6)
C30	1935 (2)	4039 (2)	-764.4 (17)	25.5 (6)
C31	2182 (2)	3725.9 (18)	14.9 (17)	22.1 (6)
C32	2895 (2)	2552.4 (18)	1459.4 (16)	21.7 (6)
C33	1970 (2)	2229.5 (19)	1668.6 (17)	24.4 (6)
C34	1655 (2)	1377 (2)	1472.9 (18)	28.9 (7)
C35	2260 (2)	854.7 (19)	1064.5 (17)	29.9 (7)
C36	3183 (2)	1174.6 (19)	849.8 (17)	28.6 (6)
C37	3491 (2)	2021.4 (18)	1036.4 (17)	23.7 (6)

CDP^{Ph}-BiCl(OTf)₂ (14)

Verbindung	CDP ^{Ph} -BiCl(OTf) ₂
CCDC	1908269
Summenformel	C ₃₉ H ₃₀ BiClF ₆ O ₆ P ₂ S ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1079.12
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	21.6222(7)
Zelldimensionen b / Å	11.1249(3)
Zelldimensionen c / Å	18.5706(6)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	114.914(2)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	4051.4(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.769
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	4.673
F(000)	2112.0
Kristallgröße / mm ³	0.165 × 0.162 × 0.083
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	4.838 to 53.612
Indexbereich	-27 ≤ h ≤ 24, -12 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	20885
Unabhängige Reflexe	8544 [R _{int} = 0.0947, R _{sigma} = 0.0798]
Daten/Restraints/Parameter	8544/0/514
GooF (für alle Reflexe)	0.989
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1262
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0708, wR ₂ = 0.1362
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.63/-3.92

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	2551.9 (2)	3213.9 (2)	7773.3 (2)	31.56 (10)
P2	2250.3 (8)	4318.6 (15)	6036.5 (9)	28.5 (3)
Cl1	3004.6 (9)	4288.1 (16)	9048.7 (9)	41.3 (4)
P1	2878.2 (8)	6183.3 (15)	7328.1 (9)	29.0 (3)
S2	4012.9 (9)	1378.5 (16)	8127.8 (9)	35.1 (4)
S1	1032.8 (9)	2830.8 (18)	7868.8 (10)	39.5 (4)
F6	4711 (2)	1961 (4)	7326 (3)	52.5 (12)
F4	3860 (2)	799 (4)	6686 (2)	54.0 (12)
F5	4767 (2)	75 (4)	7637 (2)	57.2 (12)
F1	360 (3)	4621 (5)	8109 (3)	62.6 (13)
O4	3652 (2)	2515 (4)	7819 (3)	38.9 (11)
O1	1354 (2)	3686 (4)	7532 (3)	37.4 (10)
O2	395 (3)	2366 (6)	7319 (3)	58.5 (15)
F3	1359 (3)	4347 (6)	9040 (3)	84.2 (19)
F2	541 (3)	3151 (5)	8915 (3)	76.3 (17)
O5	3563 (3)	399 (5)	8066 (3)	45.7 (12)
O3	1519 (3)	1978 (5)	8382 (3)	55.9 (15)

O6	4606 (3)	1508 (5)	8855 (3)	47.9 (13)
C19	3527 (3)	3976 (6)	6100 (3)	35.6 (15)
C1	2561 (3)	4748 (5)	7023 (3)	26.7 (12)
C3	1394 (4)	2480 (6)	6010 (4)	36.5 (15)
C14	2881 (3)	4431 (6)	5634 (3)	34.3 (14)
C18	4023 (4)	3955 (6)	5821 (4)	37.2 (15)
C4	1186 (4)	1299 (7)	6007 (4)	43.6 (17)
C20	2308 (3)	7124 (6)	7560 (3)	32.1 (14)
C8	1460 (3)	5022 (6)	5374 (3)	32.8 (14)
C26	3693 (3)	6208 (6)	8177 (3)	31.6 (14)
C33	3657 (4)	6917 (6)	6539 (4)	39.2 (16)
C13	1120 (4)	5850 (6)	5638 (4)	37.7 (15)
C15	2738 (3)	4896 (6)	4887 (4)	33.5 (14)
C32	3012 (3)	6946 (6)	6537 (4)	30.4 (13)
C25	2355 (4)	8369 (6)	7554 (4)	36.4 (15)
C17	3890 (3)	4436 (7)	5076 (4)	38.5 (15)
C37	2467 (4)	7475 (6)	5907 (4)	34.4 (14)
C7	2421 (4)	1833 (6)	5937 (4)	41.1 (16)
C28	4800 (4)	5353 (7)	8913 (4)	42.5 (17)
C6	2212 (5)	650 (7)	5931 (5)	54 (2)
C39	4352 (4)	1037 (7)	7398 (4)	40.7 (16)
C31	3879 (4)	7194 (7)	8699 (4)	39.0 (15)
C29	4983 (4)	6311 (7)	9426 (4)	43.1 (17)
C16	3254 (4)	4902 (7)	4617 (4)	40.5 (16)
C21	1793 (3)	6605 (7)	7739 (4)	36.0 (15)
C2	2010 (3)	2747 (6)	5992 (3)	30.4 (13)
C34	3756 (4)	7419 (7)	5909 (4)	43.0 (17)
C27	4164 (4)	5288 (7)	8299 (4)	38.6 (15)
C36	2567 (4)	7947 (6)	5267 (4)	38.3 (15)
C35	3224 (4)	7925 (7)	5285 (4)	45.2 (18)
C38	808 (4)	3782 (8)	8526 (4)	50.0 (19)
C5	1597 (4)	379 (7)	5959 (4)	49.4 (19)
C30	4527 (4)	7235 (8)	9317 (4)	44.0 (17)
C24	1924 (4)	9090 (7)	7733 (4)	44.9 (18)
C9	1165 (4)	4624 (7)	4580 (4)	40.2 (16)
C12	520 (4)	6355 (8)	5106 (5)	49.7 (19)
C11	249 (4)	6018 (9)	4309 (4)	60 (2)
C22	1353 (4)	7358 (8)	7908 (4)	45.4 (18)
C10	559 (4)	5139 (9)	4059 (4)	54 (2)
C23	1410 (4)	8584 (8)	7905 (4)	49.3 (19)

[CDP^{Ph}-PCI][AlCl₄] \cdot 0.5CH₂Cl₂ (15)

Verbindung	[CDP ^{Ph} -PCI][AlCl ₄] \cdot 0.5CH ₂ Cl ₂
CCDC	1908270
Summenformel	C _{37.5} H ₃₀ AlCl ₆ P ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	813.20
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen a / Å	10.313(1)
Zelldimensionen b / Å	11.992(1)
Zelldimensionen c / Å	16.682(1)
Zellwinkel α / °	100.53(1)
Zellwinkel β / °	100.43(1)
Zellwinkel γ / °	104.53(1)
Zellvolumen V / Å ³	1906.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.416
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm ⁻¹	0.627
F(000)	830.0
Kristallgröße / mm ³	0.2 \times 0.1 \times 0.09
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 Θ / °	2.556 to 51.824
Indexbereich	-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 19
Gemessene Reflexe	16638
Unabhängige Reflexe	7333 [R_{int} = 0.0693, R_{sigma} = 0.1450]
Daten/Restraints/Parameter	7333/2/428
GooF (für alle Reflexe)	0.850
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	R_1 = 0.0563, wR_2 = 0.1089
R_1 / wR_2 (für alle Reflexe)	R_1 = 0.1262, wR_2 = 0.1255
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.90/-0.74

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
P1	7903.0 (12)	7239.9 (10)	2185.3 (8)	26.3 (3)
P2	9818.2 (13)	6169.2 (11)	1424.0 (9)	32.8 (3)
P3	9604.2 (12)	5890.2 (10)	3139.2 (8)	25.0 (3)
Cl1	8535.4 (14)	4561.2 (11)	593.3 (9)	41.8 (3)
C1	8987 (5)	6348 (4)	2262 (3)	29.8 (11)
C2	8323 (5)	7781 (4)	1312 (3)	31.0 (11)
C3	9168 (5)	7219 (4)	917 (3)	31.3 (11)
C4	9491 (5)	7495 (4)	194 (3)	37.5 (13)
C5	9012 (5)	8338 (4)	-114 (4)	39.3 (13)
C6	8202 (5)	8915 (4)	273 (4)	41.9 (13)
C7	7853 (5)	8633 (4)	995 (3)	37.0 (12)
C8	6085 (5)	6511 (4)	1887 (3)	28.3 (11)
C9	5599 (5)	5341 (4)	1412 (3)	34.3 (12)
C10	4197 (5)	4808 (4)	1114 (3)	36.5 (12)
C11	3263 (5)	5398 (4)	1285 (3)	38.1 (13)
C12	3730 (5)	6580 (4)	1744 (4)	39.3 (13)
C13	5125 (5)	7126 (4)	2035 (3)	35.0 (12)

C14	8237 (5)	8448 (4)	3083 (3)	27.0 (11)
C15	7506 (4)	8365 (4)	3699 (3)	27.0 (11)
C16	7779 (5)	9313 (4)	4381 (3)	31.7 (11)
C17	8791 (5)	10355 (4)	4453 (3)	34.0 (12)
C18	9544 (5)	10442 (4)	3842 (3)	34.9 (12)
C19	9275 (5)	9493 (4)	3164 (3)	28.5 (11)
C20	8424 (5)	5850 (4)	3812 (3)	26.3 (11)
C21	8872 (5)	6407 (4)	4664 (3)	27.9 (11)
C22	7911 (5)	6408 (4)	5152 (3)	32.8 (12)
C23	6528 (5)	5869 (4)	4795 (3)	34.0 (12)
C24	6078 (5)	5279 (4)	3956 (3)	31.3 (12)
C25	7020 (5)	5259 (4)	3466 (3)	27.0 (11)
C26	11281 (4)	6824 (4)	3741 (3)	25.1 (10)
C27	11983 (5)	6497 (4)	4414 (3)	31.6 (11)
C28	13264 (5)	7213 (4)	4884 (3)	35.7 (12)
C29	13872 (5)	8252 (4)	4662 (3)	36.5 (13)
C30	13203 (5)	8567 (4)	3994 (3)	34.8 (12)
C31	11899 (5)	7868 (4)	3526 (3)	30.8 (11)
C32	9841 (5)	4438 (4)	2846 (3)	26.2 (10)
C33	11053 (5)	4355 (4)	2626 (3)	31.1 (11)
C34	11240 (5)	3262 (4)	2351 (3)	33.5 (12)
C35	10224 (5)	2245 (4)	2300 (3)	37.8 (13)
C36	9011 (6)	2315 (4)	2511 (4)	42.0 (14)
C37	8810 (5)	3408 (4)	2788 (3)	34.8 (12)
AlI	16021.5 (15)	8955.4 (12)	7474.5 (10)	30.6 (4)
Cl2	14304.9 (13)	9589.5 (11)	7116.9 (9)	42.3 (3)
Cl3	16694.4 (13)	8359.6 (11)	6375.1 (9)	41.5 (3)
Cl4	15423.2 (14)	7493.3 (11)	8012.2 (10)	46.8 (4)
Cl5	17727.6 (14)	10327.1 (12)	8299.0 (9)	50.8 (4)
C38	5662 (10)	1167 (6)	-129 (8)	95 (5)
Cl8	7102 (5)	1570 (4)	655 (3)	109.0 (15)
Cl9	4715 (6)	-275 (4)	-400 (3)	121.8 (17)

[CDP_{cycl}-PCl₂][Cl] (16)

Verbindung	[CDP _{cycl} -PCl ₂][Cl]·CHCl ₃
CCDC	
Summenformel	C ₁₁₆ H ₁₀₈ Cl ₂₄ P ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2724.46
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2 ₁
Zelldimensionen a / Å	17.1510(5)
Zelldimensionen b / Å	14.2375(6)
Zelldimensionen c / Å	12.7975(4)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	90
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	3124.99(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.448
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	6.618
F(000)	1392.0
Kristallgröße / mm ³	0.588 × 0.136 × 0.091
Strahlungsart (Wellenlänge)	CuKα (λ = 1.54186)
Messbereich 2θ / °	5.152 to 144.366
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	53428
Unabhängige Reflexe	4973 [R _{int} = 0.0329, R _{sigma} = 0.0144]
Daten/Restraints/Parameter	4973/1/344
GooF (für alle Reflexe)	1.065
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0227, wR ₂ = 0.0614
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0233, wR ₂ = 0.0619
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.43/-0.29

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl3	4652.1 (4)	5170.8 (4)	3560.4 (6)	25.65 (15)
Cl2	3570.6 (4)	1878.7 (4)	2782.3 (6)	25.43 (15)
P1	5283.0 (4)	2365.8 (4)	4559.1 (6)	16.86 (14)
P2	3964.7 (4)	3047.3 (4)	5932.6 (6)	16.69 (14)
Cl1	4074.5 (4)	281.0 (4)	4324.0 (6)	26.78 (15)
Cl5	2912.8 (4)	6528.2 (5)	4774.3 (7)	31.23 (17)
P3	3561.4 (4)	1622.6 (5)	4385.4 (6)	22.18 (15)
Cl6	3463.1 (5)	7823.8 (5)	3190.0 (8)	40.8 (2)
Cl4	2367.3 (6)	6369.2 (7)	2643.1 (8)	52.2 (2)
C21	1692.0 (17)	3876 (2)	6144 (3)	28.1 (7)
C9	5776.3 (18)	1191 (2)	1738 (3)	29.4 (7)
C23	3904.0 (16)	2393.7 (18)	7138 (2)	19.3 (6)
Cl10	5650.4 (16)	1315.9 (19)	2799 (3)	23.7 (6)
Cl11	5850.0 (15)	1481.6 (17)	5227 (2)	20.3 (6)
C5	5447.4 (15)	2197.1 (19)	3178 (2)	20.4 (6)
Cl16	5529.1 (16)	938.6 (18)	6015 (2)	22.3 (6)
C22	2428.6 (17)	3525.1 (19)	6393 (2)	24.0 (6)

C3	5479.8 (15)	3744.7 (18)	6053 (2)	20.2 (6)
C19	2121.4 (16)	4178.9 (19)	4389 (3)	26.1 (6)
C17	3005.2 (15)	3495.1 (17)	5629 (2)	18.9 (6)
C6	5355.2 (16)	2957 (2)	2495 (2)	23.8 (6)
C28	4271.8 (18)	2692.6 (19)	8045 (2)	24.5 (6)
C24	3487.5 (17)	1545 (2)	7145 (3)	25.0 (6)
C7	5489.4 (17)	2823 (2)	1441 (3)	28.2 (6)
C2	5707.9 (15)	3469.4 (18)	4938 (2)	18.8 (5)
C12	6640.7 (16)	1391 (2)	4975 (3)	25.7 (6)
C20	1536.8 (16)	4185 (2)	5138 (3)	27.7 (7)
C4	4616.0 (14)	4025.0 (17)	6110 (2)	18.0 (5)
C1	4297.2 (15)	2353.0 (17)	4889 (2)	17.8 (5)
C8	5701.4 (17)	1942 (2)	1060 (3)	29.4 (7)
C18	2860.2 (16)	3842.9 (18)	4628 (2)	23.0 (6)
C26	3820.1 (19)	1310 (2)	8951 (3)	30.8 (7)
C15	5993.6 (18)	299 (2)	6553 (3)	27.2 (7)
C13	7103.1 (17)	756 (2)	5517 (3)	30.1 (7)
C27	4227 (2)	2152 (2)	8948 (3)	31.2 (7)
C25	3444.1 (18)	1016 (2)	8050 (3)	28.7 (7)
C14	6777.2 (18)	211 (2)	6303 (3)	28.7 (7)
C29	3166.1 (18)	6655 (2)	3443 (3)	29.6 (7)

[CDP_{cycl}-PPh₂][Cl] (18)

Verbindung	[CDP _{cycl} -PPh ₂][Cl]·CHCl ₃
CCDC	
Summenformel	C ₄₁ H ₃₈ Cl ₃ P ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	729.97
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	17.3805(8)
Zelldimensionen b / Å	18.1906(8)
Zelldimensionen c / Å	11.7432(6)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	103.601(4)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	3608.6(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.344
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	0.417
F(000)	1520.0
Kristallgröße / mm ³	0.178 × 0.171 × 0.137
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.29 to 58.762
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, -15 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	56627
Unabhängige Reflexe	9806 [R _{int} = 0.0405, R _{sigma} = 0.0338]
Daten/Restraints/Parameter	9806/0/424
GooF (für alle Reflexe)	1.050
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0370, wR ₂ = 0.1076
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0533, wR ₂ = 0.1122
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.05/-0.44

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl2	1711.0 (2)	1784.5 (2)	2857.5 (3)	19.30 (9)
P2	2994.9 (2)	3887.7 (2)	5111.5 (4)	18.64 (10)
P0AA	1690.3 (2)	4956.3 (2)	5110.6 (4)	17.68 (9)
P3	3495.9 (2)	5322.5 (2)	6201.1 (4)	20.74 (10)
Cl4	210.8 (3)	2398.9 (3)	5312.8 (4)	33.09 (11)
Cl3	896.0 (3)	922.5 (3)	5809.4 (4)	33.83 (12)
C17	3362.7 (10)	3919.8 (9)	3792.2 (15)	21.4 (3)
C23	3774.4 (10)	3484.0 (9)	6231.8 (15)	22.1 (3)
C3	1420.5 (9)	3570.9 (9)	4105.3 (14)	20.8 (3)
C1	2684.7 (9)	4724.8 (8)	5556.7 (14)	18.5 (3)
C35	3226.2 (10)	6241.1 (9)	5588.2 (15)	23.6 (3)
C2	1080.1 (10)	4140.1 (9)	4808.8 (14)	20.7 (3)
C5	1323.7 (9)	5477.2 (9)	6176.3 (14)	21.0 (3)
C4	2187.7 (10)	3248.9 (9)	4855.3 (14)	20.6 (3)
C10	1248.2 (10)	6238.2 (10)	6104.2 (16)	25.5 (4)
C11	1444.9 (10)	5457.9 (9)	3741.5 (14)	20.6 (3)
C22	3029.7 (10)	3485.5 (9)	2819.1 (15)	23.7 (3)

C18	3975.9 (10)	4401.8 (10)	3730.5 (16)	25.0 (4)
C12	723.9 (10)	5831.6 (10)	3379.3 (15)	24.9 (4)
C16	1941.9 (10)	5402.2 (9)	2979.6 (15)	23.3 (3)
C19	4246.5 (11)	4454.1 (10)	2712.1 (16)	28.5 (4)
C20	3901.1 (11)	4026.6 (10)	1743.8 (16)	28.3 (4)
C29	3479.9 (10)	5450.1 (9)	7738.5 (15)	22.8 (3)
C30	3001.5 (10)	5053.6 (10)	8310.6 (15)	25.8 (4)
C28	3648.2 (10)	3405.0 (9)	7350.7 (15)	24.4 (3)
C14	1021.7 (11)	6095.5 (10)	1532.5 (16)	29.4 (4)
C21	3295.6 (11)	3548.7 (10)	1795.6 (16)	27.2 (4)
C6	1127.2 (10)	5104.4 (10)	7105.6 (15)	24.7 (4)
C15	1728.2 (11)	5723.7 (10)	1871.2 (16)	28.4 (4)
C9	989.6 (12)	6621.4 (11)	6969.8 (17)	31.9 (4)
C36	2937.0 (11)	6807.4 (10)	6164.3 (17)	29.5 (4)
C13	518.6 (11)	6150.3 (11)	2282.5 (16)	29.4 (4)
C40	3322.4 (12)	6383.5 (10)	4460.1 (17)	32.0 (4)
C24	4459.2 (11)	3198.5 (10)	5978.6 (17)	28.2 (4)
C34	4045.6 (11)	5927.4 (10)	8400.5 (17)	29.2 (4)
C27	4209.4 (11)	3047.5 (10)	8213.7 (16)	29.0 (4)
C8	799.0 (12)	6249.0 (11)	7884.7 (18)	34.7 (4)
C26	4885.4 (11)	2766.0 (10)	7962.8 (17)	31.3 (4)
C39	3087.4 (13)	7046.6 (11)	3907.2 (19)	37.9 (5)
C41	1083.9 (11)	1858.3 (10)	5568.6 (17)	29.3 (4)
C7	858.8 (11)	5492.4 (11)	7952.8 (17)	31.2 (4)
C25	5009.3 (11)	2837.4 (11)	6849.1 (18)	33.9 (4)
C38	2778.9 (13)	7594.7 (11)	4480.9 (19)	38.4 (5)
C33	4115.2 (12)	6012.0 (11)	9583.7 (17)	35.9 (5)
C31	3065.1 (12)	5148.3 (11)	9503.8 (17)	33.9 (4)
C37	2715.3 (13)	7481.2 (11)	5615.3 (19)	37.0 (5)
C32	3623.1 (13)	5631.2 (12)	10138.5 (17)	37.8 (5)

CDP^{cycl}–CuCl (19)

Verbindung	CDP ^{cycl} –CuCl]
CCDC	
Summenformel	C ₅₆ H ₅₂ Cl ₂ Cu ₂ P ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1046.83
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen a / Å	9.098(6)
Zelldimensionen b / Å	14.589(8)
Zelldimensionen c / Å	10.276(8)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	115.50(6)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	1231.0(15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.412
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	1.140
F(000)	540.0
Kristallgröße / mm ³	0.213 × 0.052 × 0.048
Strahlungsart (Wellenlänge)	Mo Kα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	4.392 to 49.99
Indexbereich	−10 ≤ h ≤ 10, −17 ≤ k ≤ 17, −12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	9730
Unabhängige Reflexe	9730 [R _{int} = 0.2832, R _{sigma} = 0.4926]
Daten/Restraints/Parameter	9730/3/210
GooF (für alle Reflexe)	0.693
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0909, wR ₂ = 0.1849
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.2879, wR ₂ = 0.2258
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	0.65/−0.71

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	6979 (3)	5358.4 (18)	5400 (4)	63.8 (10)
Cl1	7094 (7)	5690 (4)	3420 (7)	65 (2)
P1	6175 (9)	4013 (4)	7306 (8)	62 (2)
P2	8040 (8)	5660 (4)	8693 (8)	66 (2)
C5	4050 (30)	3967 (14)	6240 (30)	51 (7)
C4	6460 (30)	3757 (14)	9100 (20)	57 (4)
C6	2840 (30)	4447 (14)	6570 (30)	65 (8)
C14	8720 (30)	1616 (17)	6180 (30)	76 (4)
C12	6330 (30)	2167 (15)	6530 (30)	70 (8)
C16	8550 (30)	3186 (16)	6670 (30)	62 (8)
C28	8030 (40)	7445 (15)	9730 (30)	76 (4)
C15	9360 (30)	2465 (16)	6410 (30)	76 (4)
C10	3330 (30)	3614 (15)	4870 (30)	76 (9)
C9	1670 (40)	3674 (16)	3930 (30)	76 (4)
C18	10320 (30)	6409 (13)	7890 (30)	61 (4)
C8	640 (40)	4151 (15)	4330 (30)	76 (4)
C11	7110 (30)	3055 (15)	6750 (30)	72 (8)

C13	7220 (30)	1465 (17)	6180 (30)	78 (9)
C17	10140 (30)	5954 (13)	8990 (30)	61 (4)
C7	1250 (40)	4502 (16)	5730 (30)	76 (4)
C23	7140 (40)	6779 (16)	8670 (30)	76 (4)
C19	11840 (40)	6655 (16)	8090 (30)	67 (8)
C26	5760 (30)	8479 (17)	8520 (30)	76 (4)
C2	8080 (30)	5130 (13)	10360 (20)	57 (4)
C21	13070 (30)	5946 (18)	10370 (30)	79 (9)
C20	13210 (40)	6405 (18)	9300 (40)	81 (9)
C24	5710 (30)	7000 (17)	7550 (30)	76 (4)
C1	7010 (30)	5086 (13)	7210 (30)	57 (4)
C25	4940 (30)	7901 (14)	7490 (30)	76 (4)
C27	7220 (30)	8276 (16)	9630 (30)	76 (4)
C22	11500 (30)	5729 (12)	10230 (30)	61 (4)
C3B	8050 (40)	4047 (18)	10290 (30)	57 (4)
C3A	6860 (90)	4390 (40)	10350 (70)	57 (4)

CDP_{cycl}-Ni(CO)₃-Ph/Ph₂-(CO)₂Methylbenzol

Verbindung	CDP _{cycl} -Ni(CO) ₃ -Ph/Ph ₂ -(CO) ₂ Methylbenzol
CCDC	
Summenformel	C ₂₇₂ H ₂₀₈ Ni ₈ O ₄₀ P ₁₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	5081.57
Messtemperatur / K	100
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	21.1382(3)
Zelldimensionen b / Å	31.4897(4)
Zelldimensionen c / Å	9.58900(10)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	100.0550(10)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	6284.74(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ⁻³	1.343
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ⁻¹	2.178
F(000)	2624.0
Kristallgröße / mm ³	0.197 × 0.178 × 0.043
Strahlungsart (Wellenlänge)	CuKα (λ = 1.54186)
Messbereich 2θ / °	5.09 to 149.086
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -30 ≤ k ≤ 39, -11 ≤ l ≤ 10
Gemessene Reflexe	112897
Unabhängige Reflexe	12654 [R _{int} = 0.0588, R _{sigma} = 0.0321]
Daten/Restraints/Parameter	12654/0/757
GooF (für alle Reflexe)	0.961
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0465, wR ₂ = 0.1235
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0652, wR ₂ = 0.1326
Maximale Restelektronendichte / e ⁻ ·Å ³	1.65/-0.47

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni2	3771.1 (2)	5901.4 (2)	6951.9 (4)	23.51 (11)
Ni1	1806.3 (2)	5920.9 (2)	2908.1 (4)	24.58 (11)
P3	5464.0 (3)	6035.8 (2)	11399.7 (5)	20.33 (13)
P4	4194.5 (3)	6029.5 (2)	9211.2 (5)	20.88 (13)
P2	98.7 (3)	6018.9 (2)	-1531.1 (5)	20.53 (13)
P1	1369.1 (3)	6020.9 (2)	645.5 (5)	21.53 (13)
O2	208.1 (8)	5337.8 (5)	1172.1 (15)	25.7 (4)
O7	5365.7 (8)	5328.7 (5)	8822.0 (15)	24.8 (4)
O6	5446.3 (8)	6758.9 (5)	8519.1 (15)	26.3 (4)
O1	130.3 (8)	6770.7 (6)	1268.1 (15)	26.8 (4)
O3	944.9 (9)	5447.3 (6)	4456.7 (17)	37.0 (4)
O9	4598.8 (9)	5363.9 (7)	5515.3 (18)	41.7 (5)
O4	2079.4 (11)	6752.5 (7)	4266 (2)	47.7 (5)
O10	2552.6 (10)	5464.2 (7)	7001 (2)	46.4 (5)
O8	3574.2 (11)	6709.0 (7)	5412 (2)	46.9 (5)
O5	2989.7 (10)	5443.2 (7)	2823 (2)	50.0 (6)
C11	-752.3 (11)	5961.7 (8)	-1585 (2)	23.6 (5)

C25	-131.0 (11)	6041.1 (8)	1911 (2)	22.3 (5)
C60	6120.6 (11)	5981.9 (8)	6924 (2)	23.4 (5)
C58	5431.5 (11)	6370.7 (8)	8597 (2)	21.9 (5)
C45	6316.7 (11)	5979.6 (8)	11456 (2)	23.6 (5)
C26	-569.8 (11)	6023.9 (8)	2929 (2)	23.6 (5)
C56	4009.1 (11)	6899.9 (8)	9364 (2)	25.6 (5)
C57	5398.1 (11)	5714.6 (8)	8714 (2)	21.0 (5)
C59	5690.1 (11)	6020.0 (8)	7948 (2)	22.3 (5)
C24	132.3 (11)	6381.4 (8)	1231 (2)	21.0 (5)
C1	480.0 (11)	6064.8 (7)	308 (2)	20.1 (5)
C12	-1031.1 (12)	5556.8 (8)	-1647 (2)	27.8 (5)
C23	164.5 (11)	5724.2 (8)	1203 (2)	22.0 (5)
C37	4407.7 (11)	5597.7 (8)	11953 (2)	24.4 (5)
C4	414.7 (11)	5542.5 (8)	-2186 (2)	24.3 (5)
C51	3901.4 (11)	6508.8 (8)	9967 (2)	23.2 (5)
C35	5086.5 (11)	6069.8 (7)	9559 (2)	19.7 (4)
C44	5240.7 (11)	6439.7 (8)	13835 (2)	25.8 (5)
C17	1664.1 (11)	6484.5 (8)	-191 (2)	24.4 (5)
C36	5141.3 (11)	5569.4 (8)	12094 (2)	24.1 (5)
C39	5321.4 (11)	6490.8 (8)	12427 (2)	22.0 (5)
C14	-2069.6 (12)	5878.8 (9)	-1695 (2)	31.3 (6)
C31	-884.5 (12)	6389.0 (9)	3272 (2)	27.9 (5)
C50	6588.4 (12)	5577.6 (9)	11401 (2)	28.7 (5)
C8	417.2 (12)	7161.2 (9)	-4269 (2)	30.0 (6)
C10	350.9 (11)	6405.9 (8)	-3979 (2)	25.3 (5)
C5	244.7 (11)	6466.4 (8)	-2590 (2)	22.5 (5)
C53	3333.7 (12)	6873.2 (9)	11600 (2)	30.6 (6)
C16	-1136.1 (12)	6321.5 (9)	-1559 (2)	30.2 (5)
C22	1551.7 (12)	6884.7 (8)	335 (2)	28.3 (5)
C19	2241.1 (13)	6815.7 (9)	-1869 (2)	32.6 (6)
C43	5157.5 (12)	6794.7 (8)	14637 (2)	28.1 (5)
C40	5319.3 (12)	6896.1 (8)	11836 (2)	26.9 (5)
C2	1487.5 (12)	5563.4 (8)	-478 (2)	26.0 (5)
C48	7629.7 (13)	5898.6 (9)	11518 (2)	32.4 (6)
C52	3549.5 (12)	6498.2 (9)	11074 (2)	27.6 (5)
C38	4062.2 (11)	5591.7 (8)	10401 (2)	23.3 (5)
C13	-1689.1 (12)	5521.8 (9)	-1713 (2)	31.5 (6)
C63	6939.6 (13)	5904.2 (10)	4939 (2)	33.8 (6)
C41	5246.0 (13)	7247.5 (9)	12660 (2)	31.2 (6)
C6	229.1 (12)	6877.3 (8)	-2047 (2)	27.5 (5)
C61	6215.3 (12)	5585.5 (8)	6320 (2)	27.3 (5)
C65	6450.2 (12)	6335.8 (9)	6532 (2)	27.6 (5)
C3	1146.5 (11)	5550.9 (8)	-2033 (2)	25.2 (5)
C64	6853.5 (12)	6293.4 (9)	5543 (2)	31.9 (6)
C29	-1392.8 (12)	5989.9 (10)	4905 (2)	34.3 (6)
C55	3788.9 (12)	7272.4 (8)	9885 (2)	28.3 (5)
C42	5165.2 (12)	7195.6 (9)	14055 (2)	29.7 (6)
C15	-1790.6 (12)	6277.5 (9)	-1607 (2)	32.9 (6)
C18	2025.1 (12)	6454.0 (9)	-1277 (2)	27.8 (5)
C34	1969.5 (13)	6433.5 (9)	3728 (2)	32.9 (6)
C27	-679.7 (12)	5640.1 (9)	3571 (2)	28.5 (5)
C9	441.9 (12)	6753.8 (9)	-4801 (2)	28.7 (5)
C49	7245.9 (12)	5540.3 (9)	11437 (2)	32.9 (6)
C46	6701.0 (12)	6339.4 (9)	11522 (2)	30.1 (5)
C28	-1093.3 (13)	5625.5 (9)	4555 (2)	32.4 (6)
C7	308.4 (13)	7222.7 (9)	-2891 (2)	33.0 (6)
C68	3028.0 (12)	5635.0 (9)	6983 (2)	29.9 (6)
C21	1772.6 (12)	7249.3 (9)	-247 (3)	31.9 (6)
C30	-1289.7 (12)	6371.6 (9)	4267 (2)	31.4 (6)
C33	1267.4 (12)	5627.8 (9)	3815 (2)	28.5 (5)
C47	7356.4 (13)	6296.6 (9)	11547 (2)	34.3 (6)
C67	3654.7 (13)	6399.2 (9)	6027 (2)	31.6 (6)
C54	3457.7 (12)	7259.5 (9)	11020 (2)	31.8 (6)
C62	6622.6 (13)	5549.8 (9)	5333 (2)	32.2 (6)
C66	4295.0 (12)	5569.9 (9)	6115 (2)	30.4 (6)
C20	2110.2 (13)	7213.8 (9)	-1365 (2)	33.6 (6)
C32	2531.9 (13)	5628.1 (9)	2861 (2)	31.7 (6)

CDP^{cycl}–Ni(CO)₃ (20)

Verbindung	CDP ^{cycl} –Ni(CO) ₃
CCDC	
Summenformel	C ₃₈ H ₃₄ O ₃ P ₂ Ni
Molare Masse / g·mol ^{–1}	659.30
Messtemperatur / K	100(2)
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen a / Å	11.340(1)
Zelldimensionen b / Å	13.858(1)
Zelldimensionen c / Å	20.808(1)
Zellwinkel α / °	90
Zellwinkel β / °	93.57(1)
Zellwinkel γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	3263.6(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	4
Röntgenographische Dichte ρ _{calc} / g·cm ^{–3}	1.342
Absorptionskoeffizient μ(MoKα) / mm ^{–1}	0.729
F(000)	1376.0
Kristallgröße / mm ³	0.19 × 0.16 × 0.11
Strahlungsart (Wellenlänge)	MoKα (λ = 0.71073)
Messbereich 2θ / °	3.534 to 51.762
Indexbereich	–13 ≤ h ≤ 12, –15 ≤ k ≤ 16, –25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	15725
Unabhängige Reflexe	6297 [R _{int} = 0.0205, R _{sigma} = 0.0331]
Daten/Restraints/Parameter	6297/0/399
GooF (für alle Reflexe)	0.915
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0603
R ₁ / wR ₂ (für alle Reflexe)	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0621
Maximale Restelektronendichte / e [–] ·Å ³	0.37/–0.22

Atomkoordinaten (·10⁴) und Auslenkungsparameter U_{eq} (Å²·10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ni1	2583.9 (2)	6747.5 (2)	1372.5 (2)	21.38 (6)
C1	2171.2 (15)	5761.7 (12)	2068.8 (7)	21.6 (3)
C2	2617.4 (15)	3857.0 (12)	2683.3 (8)	24.9 (4)
C3	1270.6 (16)	3819.3 (12)	2687.2 (8)	27.0 (4)
C4	785.1 (16)	4721.0 (12)	2996.0 (8)	26.5 (4)
P1	3166.5 (4)	4891.1 (3)	2239.9 (2)	19.89 (9)
C5	3727.4 (15)	4372.4 (12)	1515.4 (7)	22.9 (3)
C6	2967.8 (17)	3785.1 (12)	1131.3 (8)	27.7 (4)
C7	3343.9 (18)	3398.5 (13)	564.0 (8)	33.4 (4)
C8	4462.6 (19)	3591.5 (14)	373.3 (8)	35.8 (5)
C9	5217.8 (18)	4171.5 (14)	747.2 (8)	35.5 (4)
C10	4847.2 (17)	4561.4 (13)	1316.7 (8)	29.3 (4)
C11	4484.9 (15)	5261.9 (12)	2725.0 (7)	22.5 (3)
C12	4520.3 (16)	6193.8 (13)	2976.9 (7)	25.5 (4)
C13	5460.0 (17)	6486.2 (14)	3393.6 (8)	31.3 (4)
C14	6356.9 (17)	5843.0 (15)	3570.1 (8)	34.3 (4)
C15	6331.2 (17)	4915.1 (15)	3322.7 (8)	33.3 (4)

C16	5406.2 (16)	4628.1 (13)	2898.1 (8)	28.2 (4)
P2	986.3 (4)	5800.6 (3)	2514.8 (2)	20.12 (9)
C17	-389.0 (15)	5947.7 (11)	2020.7 (7)	22.2 (3)
C18	-1460.6 (16)	6150.1 (12)	2290.1 (8)	25.8 (4)
C19	-2494.0 (16)	6229.9 (13)	1906.4 (8)	29.0 (4)
C20	-2475.9 (16)	6125.2 (12)	1243.5 (8)	29.2 (4)
C21	-1419.9 (16)	5923.0 (13)	970.5 (8)	28.1 (4)
C22	-381.1 (16)	5824.5 (12)	1355.9 (7)	24.3 (4)
C23	925.9 (15)	6785.5 (12)	3097.3 (7)	23.1 (3)
C24	1552.2 (16)	7633.1 (12)	2999.8 (8)	25.0 (4)
C25	1503.8 (17)	8397.5 (13)	3425.5 (8)	29.9 (4)
C26	827.2 (18)	8322.7 (14)	3958.6 (8)	32.6 (4)
C27	220.3 (18)	7482.3 (14)	4067.3 (8)	32.5 (4)
C28	264.7 (16)	6712.7 (13)	3641.3 (7)	28.4 (4)
C29	4073.7 (17)	7151.3 (13)	1504.4 (8)	27.4 (4)
O1	5038.2 (12)	7406.6 (10)	1530.1 (6)	37.1 (3)
C30	2487.0 (16)	6065.5 (12)	638.9 (8)	26.0 (4)
O2	2406.7 (13)	5653.5 (10)	161.5 (6)	38.1 (3)
C31	1502.1 (16)	7682.2 (13)	1304.6 (7)	26.4 (4)
O3	823.1 (13)	8285.2 (10)	1209.4 (6)	38.5 (3)
C32	3041.2 (17)	5485.5 (13)	4728.9 (8)	29.0 (4)
C33	3655.9 (17)	4722.9 (14)	4472.9 (8)	31.3 (4)
C34	3154.0 (18)	3813.5 (13)	4413.3 (8)	32.1 (4)
C35	2025.2 (17)	3648.8 (14)	4601.7 (8)	31.5 (4)
C36	1411.6 (17)	4396.8 (14)	4868.3 (8)	32.4 (4)
C37	1915.0 (16)	5301.5 (13)	4932.3 (8)	29.4 (4)
C38	3553 (2)	6484.9 (14)	4777.3 (10)	40.1 (5)

Anhang

Lebenslauf

Danksagung

Das ich an diesem Punkt in meinem Leben stehen darf, verdanke ich einer Vielzahl von Menschen, welchen ich nicht allen in diesem Abschnitt gerecht werden kann. Jedem dieser Menschen gilt mein ganz besonderer Dank.

Meinem Betreuer, Dr. Istemi Kuzu, danke ich für die Vergabe dieses überaus interessanten Themas und der Möglichkeit dieses Thema frei bearbeiten zu können, sowie die vielen lehrreichen wissenschaftlichen Diskussionen dazu.

Prof Dr. Stefanie Dehnen für die freundliche Aufnahme in Ihren Arbeitskreis und die Übernahme des Koreferates, sowie die wissenschaftlichen Diskussion auf diversen Tagungen und der Hilfestellung bei Problemen.

Prof. Dr. Armin Geyer und Prof. Dr. Norbert Hampp danke ich für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Weiterer Dank gilt meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Gernot Frenking, Prof. Dr. Bernhard Neumüller, Prof. Dr. Wolfgang Petz, Dr. Andreas Eichhöfer, Prof Dr. Lili Zhao, Dr. Bastian Weinert, Dr. Lukas Guggolz, welche durch Ihre Messungen und Berechnungen diese Arbeit sowie die aus ihr entstandenen Veröffentlichungen sehr bereichert haben.

Besonders hervorheben möchte ich die Zusammenarbeit mit zwei bekannten Wissenschaftlern auf dem Feld der Carbodiphosphorane mit denen ich das Glück hatte eng zusammen zu arbeiten. Prof. Dr. Wolfgang Petz für die zahlreichen Diskussion zu den Carbodiphosphoranen und Prof. Dr. Bernhard Neumüller insbesondere für die Messung von Einkristallen als ich verletzungsbedingt dazu nicht in der Lage war.

Bedanken möchte ich mich zudem bei allen Mitarbeitern der zentralen Service-Abteilungen des Fachbereichs Chemie. Insbesondere bei der gesamten Abteilung für Kristallstrukturanalyse, welche einem immer mit Rat und Tat zu Seite standen und Cornelia Mischke für die unendliche Geduld mit meinen zahlreichen Langzeitmessungen an den NMR-Geräten.

Alle aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dehnen: Dr. Frank Tambornino, Dr. Günther Thiele, Dr. Chris Hosier, Dr. Armin Eulenstein, Dr. Irán Rojas León, Dr. Niklas Rinn, Dr. Lukas Guggolz, Dr. Fu-Xing Pan, Dr. Robert

Danksagung

Wilson, Dr. Niels Lichtenberger, Dr. Eike Dornsiepen, Dr. Annika Engel, Dr. Isabell Nußbruch, Dr. Carsten Donsbach, Dr. Lisa Vondung, Dr. Dejan Premuzic, Dr. Silke Santner, Dr. Leon Maser, Dr. Bastian Weinert, Josefin Klippstein, Eugenie Geringer, Katharina Hanau, Bertram Peters, Marc Durchardt, Simon Nier, Kimon Flosdorf, Katrin Beuthert, Igor Müller, Christian Schneider, Grégoire Sieg, Ruth Weller, Alexander Reckziegel, Jonathan Pfeiffer, Uwe Justus, Felix Fischer bei euch möchte ich mich für die Zusammenarbeit und das gute Arbeitsumfeld in den letzten Jahren bedanken.

Für das Korrekturlesen der Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Dr. Bastian Weinert, Katrin Beuthert und Dr. Lars Deubner.

Ebenso möchte ich mich bei den Ehemaligen Kollegen und Vorgängern unseres kleinen Arbeitskreises Dr. Nis-Julian Kneusels und Dr. Fabian Müller sowie meinem Kollegen Kimon Flosdorf und meinen beiden langjährigen Laborkollegen Uwe Justus und Felix Fischer bedanken.

Für Ihre tatkräftige Unterstützung möchte ich auch meinen Bachelorstudenten und den Absolventen eines Forschungspraktikums unter meiner Aufsicht danken: Grégoire Sieg, Jonathan Pfeiffer, Hannah Gottschling, David Witzel, Robert Vehlies, Patrick Fuzon, Sascha Reith, Mirko Diels und Yannick Lohse

Prof. Dr. Stefanie Dehnen und dem Fachbereich Chemie möchte ich für die finanzielle Unterstützung danken.

Meinen Freunden, welche mich durch mein Studium begleitet haben, insbesondere denen, mit denen ich das Vergnügen hatte durch das gesamte Studium zu gehen, Markus Balmer, Eike Dornsiepen und Christoph Priem es waren ein paar wunderbare Jahre. Jonathan Pfeiffer, du bist viel zu spät zu uns gestoßen, wärest du mal früher da gewesen. Felix Fischer, deine Ausbildung hat mit sehr viel Freude bereitet und ich will dieses Erlebnis nicht mehr missen, genau wie die Klappergass. Igor Müller, Oorah! Ich kann hier leider nicht jeden aufzählen, aber danke an alle.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Franzi, welche mich immer in allen Situationen unterstützt haben, ich kann es einfach nicht in Worte fassen wie dankbar ich euch bin...